

Físico-Química

SEXTA EDIÇÃO

VOLUME 2



81024715

IRA N. LEVINE

Sumário Geral

VOLUME 1

Prefácio

Capítulo 1 TERMODINÂMICA

Capítulo 2 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Capítulo 3 A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Capítulo 4 EQUILÍBRIO MATERIAL

Capítulo 5 FUNÇÕES TERMODINÂMICAS PADRÃO DE REAÇÃO

Capítulo 6 EQUILÍBRIO DE REAÇÃO EM MISTURAS DE GASES IDEAIS

Capítulo 7 EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS DE UM COMPONENTE E SUPERFÍCIES

Capítulo 8 GASES REAIS

Capítulo 9 SOLUÇÕES

Capítulo 10 SOLUÇÕES NÃO IDEAIS

Capítulo 11 EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SISTEMAS NÃO IDEAIS

Capítulo 12 EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Capítulo 13 SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Capítulo 14 TEORIA CINÉTICA DOS GASES

Capítulo 15 PROCESSOS DE TRANSPORTE

Bibliografia

Apêndice

Respostas dos Problemas Seleccionados

Índice

VOLUME 2

Prefácio

Capítulo 16 CINÉTICA DE REAÇÃO

Capítulo 17 MECÂNICA QUÂNTICA

Capítulo 18 ESTRUTURA ATÔMICA

Capítulo 19 ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR

Capítulo 20 ESPECTROSCOPIA E FOTOQUÍMICA

Capítulo 21 MECÂNICA ESTATÍSTICA

Capítulo 22 TEORIAS DAS VELOCIDADES DE REAÇÃO

Capítulo 23 SÓLIDOS E LÍQUIDOS

Bibliografia

Apêndice

Respostas dos Problemas Seleccionados

Índice

Sumário

Prefácio xi

Capítulo 16 CINÉTICA DE REAÇÃO 1

- 16.1 Cinética das Reações 1
- 16.2 Medida das Velocidades de Reação 5
- 16.3 Integração das Leis de Velocidade 6
- 16.4 Determinação da Lei de Velocidade 12
- 16.5 Leis de Velocidade e Constantes de Equilíbrio para Reações Elementares 16
- 16.6 Mecanismos de Reações 17
- 16.7 Integração Computacional das Equações de Velocidade 25
- 16.8 Dependência das Constantes de Velocidade em Relação à Temperatura 26
- 16.9 Relação entre as Constantes de Velocidade e as Constantes de Equilíbrio em Reações Compostas 31
- 16.10 A Lei de Velocidade em Sistemas Não Ideais 32
- 16.11 Reações Unimoleculares 33
- 16.12 Reações Trimoleculares 35
- 16.13 Reações em Cadeia e Polimerizações de Radicais Livres 36
- 16.14 Reações Rápidas 41
- 16.15 Reações em Soluções Líquidas 44
- 16.16 Catálise 48
- 16.17 Catálise Enzimática 51
- 16.18 Adsorção de Gases sobre Sólidos 54
- 16.19 Catálise Heterogênea 58
- 16.20 Resumo 62

Capítulo 17 MECÂNICA QUÂNTICA 73

- 17.1 Radiação do Corpo Negro e Quantização da Energia 74
- 17.2 O Efeito Fotoelétrico e Fótons 76
- 17.3 A Teoria de Bohr do Átomo de Hidrogênio 77
- 17.4 A Hipótese de de Broglie 78
- 17.5 O Princípio da Incerteza 79
- 17.6 Mecânica Quântica 81
- 17.7 A Equação de Schrödinger Independente do Tempo 86
- 17.8 A Partícula em uma Caixa Unidimensional 88
- 17.9 A Partícula em uma Caixa Tridimensional 92
- 17.10 Degenerescência 94
- 17.11 Operadores 95
- 17.12 O Oscilador Harmônico Unidimensional 101
- 17.13 Problemas de Duas Partículas 103
- 17.14 O Rotor Rígido de Duas Partículas 104
- 17.15 Métodos de Aproximação 105
- 17.16 Operadores Hermitianos 109
- 17.17 Resumo 112

Capítulo 18 ESTRUTURA ATÔMICA 118

- 18.1 Unidades 118
- 18.2 Histórico 118
- 18.3 O Átomo de Hidrogênio 119
- 18.4 Momento Angular 128
- 18.5 Spin do Elétron 129
- 18.6 O Átomo de Hélio e o Teorema da Estatística do Spin 131
- 18.7 Momentos Angulares Totais Orbital e de Spin 136
- 18.8 Átomos Polieletrônicos e a Tabela Periódica 137
- 18.9 Funções de Onda de Hartree-Fock e de Interação de Configurações 142
- 18.10 Resumo 145

Capítulo 19 ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR 150

- 19.1 Ligações Químicas 150
- 19.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer 154
- 19.3 O Íon da Molécula de Hidrogênio 158
- 19.4 O Método OM Simples para Moléculas Diatômicas 163
- 19.5 Funções de Onda SCF e Hartree-Fock 168
- 19.6 O Tratamento OM de Moléculas Poliatômicas 169
- 19.7 O Método da Ligação de Valência 178
- 19.8 Cálculo de Propriedades Moleculares 179
- 19.9 Cálculos Exatos de Funções de Onda e Propriedades Eletrônicas Moleculares 183
- 19.10 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) 186
- 19.11 Métodos Semiempíricos 191
- 19.12 Efetuando Cálculos de Química Quântica 194
- 19.13 O Método da Mecânica Molecular 197
- 19.14 Perspectivas Futuras 201
- 19.15 Resumo 201

Capítulo 20 ESPECTROSCOPIA E FOTOQUÍMICA 208

- 20.1 Radiação Eletromagnética 208
- 20.2 Espectroscopia 211
- 20.3 Rotação e Vibração de Moléculas Diatômicas 217
- 20.4 Espectros Rotacionais e Vibracionais de Moléculas Diatômicas 224
- 20.5 Simetria Molecular 228
- 20.6 Rotação de Moléculas Poliatômicas 230
- 20.7 Espectroscopia de Micro-ondas 233
- 20.8 Vibração de Moléculas Poliatômicas 235
- 20.9 Espectroscopia no Infravermelho 238
- 20.10 Espectroscopia Raman 244
- 20.11 Espectroscopia Eletrônica 246
- 20.12 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear 251
- 20.13 Espectroscopia de Ressonância do Spin Eletrônico 264
- 20.14 Dispersão Ótica Rotatória e Dicroísmo Circular 265
- 20.15 Fotoquímica 266
- 20.16 Teoria dos Grupos 271
- 20.17 Resumo 280

Capítulo 21 MECÂNICA ESTATÍSTICA 289

- 21.1 Mecânica Estatística 289
- 21.2 O Ensemble Canônico 290

- 21.3 Função de Partição Canônica para um Sistema de Partículas que Não Interagem 299
- 21.4 Função de Partição Canônica de um Gás Ideal Puro 302
- 21.5 A Lei da Distribuição de Boltzmann para Moléculas que Não Interagem 304
- 21.6 Termodinâmica Estatística de Gases Ideais Diatômicos e Monoatômicos 308
- 21.7 Termodinâmica Estatística de Gases Ideais Poliatômicos 318
- 21.8 Propriedades Termodinâmicas e Constantes de Equilíbrio de Gases Ideais 321
- 21.9 Entropia e a Terceira Lei da Termodinâmica 325
- 21.10 Forças Intermoleculares 327
- 21.11 Mecânica Estatística dos Fluidos 332
- 21.12 Resumo 336

Capítulo 22 TEORIAS DAS VELOCIDADES DE REAÇÃO 343

- 22.1 Teoria da Colisão de Esferas Rígidas das Reações em Fase Gasosa 343
- 22.2 Superfícies de Energia Potencial 345
- 22.3 Dinâmica de Reação Molecular 352
- 22.4 Teoria do Estado de Transição para Reações em Fase Gasosa 358
- 22.5 Formulação Termodinâmica da Teoria do Estado de Transição para Reações em Fase Gasosa 367
- 22.6 Reações Unimoleculares 369
- 22.7 Reações Trimoleculares 370
- 22.8 Reações em Solução 371
- 22.9 Resumo 375

Capítulo 23 SÓLIDOS E LÍQUIDOS 378

- 23.1 Sólidos e Líquidos 378
- 23.2 Polímeros 378
- 23.3 Ligação Química nos Sólidos 379
- 23.4 Energias de Coesão dos Sólidos 381
- 23.5 Cálculo Teórico de Energias de Coesão 382
- 23.6 Distâncias Interatômicas dos Cristais 385
- 23.7 Estruturas Cristalinas 387
- 23.8 Exemplos de Estruturas Cristalinas 392
- 23.9 Determinação de Estruturas Cristalinas 395
- 23.10 Determinação de Estruturas Superficiais 401
- 23.11 Teoria das Bandas dos Sólidos 403
- 23.12 Mecânica Estatística dos Cristais 405
- 23.13 Defeitos em Sólidos 409
- 23.14 Líquidos 410
- 23.15 Resumo 414

Bibliografia 418

Apêndice 422

Respostas dos Problemas Seleccionados 424

Índice 426

Cinética de Reação

CAPÍTULO 16

16.1 CINÉTICA DAS REAÇÕES

Começamos o nosso estudo sobre os processos de não equilíbrio no Capítulo 15, que trata da cinética física (as velocidades e os mecanismos de transporte). Vamos agora abordar a cinética química.

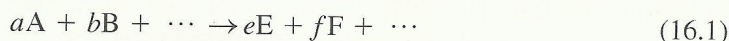
A **cinética química**, também chamada **cinética das reações**, é o estudo das velocidades e mecanismos das reações químicas. Um sistema reagindo não está em equilíbrio, de modo que a cinética das reações não é parte da termodinâmica, mas uma área da cinética (Seção 15.1). Este capítulo aborda principalmente os aspectos experimentais da cinética das reações. O cálculo teórico das velocidades de reação é discutido no Capítulo 22.

Existem numerosas aplicações da cinética das reações. Na síntese industrial de compostos químicos, as velocidades de reação são tão importantes quanto as constantes de equilíbrio. O equilíbrio termodinâmico nos indica a quantidade máxima possível de NH_3 que pode ser obtida a partir de N_2 e H_2 , para quaisquer T e P dadas, mas se a velocidade de reação entre N_2 e H_2 for muito baixa, a reação não será economicamente viável de ser realizada. Frequentemente, nas reações de síntese orgânica, podem ocorrer várias reações possíveis competindo entre si, e as velocidades relativas dessas reações geralmente influenciam a quantidade de cada produto que é formado. O que ocorre aos poluentes liberados na atmosfera pode ser compreendido somente através de uma análise cinética das reações atmosféricas. Um automóvel funciona porque a velocidade de oxidação dos hidrocarbonetos é desprezível na temperatura ambiente, mas é rápida na temperatura elevada do motor. Muitos dos metais e plásticos da tecnologia moderna são termodinamicamente instáveis em relação à oxidação, mas a velocidade de sua oxidação é lenta na temperatura ambiente. As velocidades de reação são fundamentais no funcionamento dos organismos vivos. Catalisadores biológicos (enzimas) controlam o funcionamento de um organismo acelerando seletivamente determinadas reações. Em resumo, para entender e prever o comportamento de um sistema químico temos que considerar conjuntamente a termodinâmica e a cinética.

Começamos com algumas definições. Uma **reação homogênea** é a que ocorre inteiramente em uma fase. Uma **reação heterogênea** envolve a presença de espécies em duas ou mais fases. As Seções 16.1 a 16.17 tratam de reações homogêneas. A Seção 16.19 trata de reações heterogêneas. As reações homogêneas são divididas em reações em fase gasosa e reações em soluções líquidas. Nas Seções 16.1 a 16.14 estudaremos ambas, a cinética em fase gasosa e a cinética em solução. A Seção 16.15 trata unicamente dos aspectos da cinética de reações em solução.

Velocidade de Reação

Consideremos a reação homogênea



na qual $a, b, \dots, e, f, \dots$ são os coeficientes estequiométricos na equação química balanceada e $A, B, \dots, E, F, \dots$ são as espécies químicas. Neste capítulo é assumido que a reação ocorre em um sistema fechado. A velocidade com que qualquer reagente é consumido é proporcional ao seu coeficiente estequiométrico na reação. Portanto,

$$\frac{dn_A/dt}{dn_B/dt} = \frac{a}{b} \quad \text{e} \quad \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt}$$

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

- 16.1 Cinética das Reações
- 16.2 Medida das Velocidades de Reação
- 16.3 Integração das Leis de Velocidade
- 16.4 Determinação da Lei de Velocidade
- 16.5 Leis de Velocidade e Constantes de Equilíbrio para Reações Elementares
- 16.6 Mecanismos de Reações
- 16.7 Integração Computacional das Equações de Velocidade
- 16.8 Dependência das Constantes de Velocidade em Relação à Temperatura
- 16.9 Relação entre as Constantes de Velocidade e as Constantes de Equilíbrio em Reações Compostas
- 16.10 A Lei de Velocidade em Sistemas Não Ideais
- 16.11 Reações Unimoleculares
- 16.12 Reações Trimoleculares
- 16.13 Reações em Cadeia e Polimerizações de Radicais Livres
- 16.14 Reações Rápidas
- 16.15 Reações em Soluções Líquidas
- 16.16 Catálise
- 16.17 Catálise Enzimática
- 16.18 Adsorção de Gases sobre Sólidos
- 16.19 Catálise Heterogênea
- 16.20 Resumo

na qual t é o tempo e n_A é o número de mols de A presente no tempo t . A **velocidade de conversão** J para a reação homogênea (16.1) é definida como

$$J \equiv -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dn_F}{dt} = \dots \quad (16.2)$$

Uma vez que A está desaparecendo, dn_A/dt é negativa e J é positivo. No equilíbrio, $J = 0$.

Na realidade, a relação $-a^{-1} dn_A/dt = e^{-1} dn_E/dt$ não precisa ser válida se a reação tem mais que uma etapa. Para uma reação com várias etapas, o reagente A pode ser inicialmente convertido em algum intermediário da reação em vez de ser convertido diretamente em um produto. Assim, a relação instantânea entre dn_A/dt e dn_E/dt pode ser complicada. Se, como é frequentemente verdade, as concentrações de todos os intermediários da reação são muito pequenas ao longo da reação, seus efeitos sobre a estequiometria podem ser desprezados.

A velocidade de conversão J é uma grandeza extensiva e depende do tamanho do sistema. A velocidade de conversão por unidade de volume, J/V , é denominada **velocidade de reação** r :

$$r \equiv \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} \right) \quad (16.3)$$

r é uma grandeza intensiva e depende de T , de P e das concentrações no sistema homogêneo. Na maioria dos sistemas estudados (mas não em todos), o volume é constante ou varia de uma quantidade desprezível. Quando V é praticamente constante, temos $(1/V)(dn_A/dt) = d(n_A/V)/dt = dc_A/dt = d[A]/dt$, na qual $c_A \equiv [A]$ é a **concentração molar** [Eq. (9.1)] de A. Assim, para a reação (16.1)

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \dots \quad V \text{ constante} \quad (16.4)^*$$

Neste capítulo vamos admitir que o volume seja constante. Unidades habituais para r são $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ (sendo $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$) e $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$. (Normalmente emprega-se o símbolo v em vez de r .)

EXEMPLO 16.1 Expressões da velocidade

Para as reações homogêneas (a) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ e (b) $0 \rightarrow \sum_i \nu_i \text{A}_i$ [Eq. (4.94)], expresse r em termos das velocidades de variação das concentrações. Sob que condições suas respostas são válidas?

(a) A partir de (16.4), $r = -d[\text{N}_2]/dt = -\frac{1}{3}d[\text{H}_2]/dt = \frac{1}{2}d[\text{NH}_3]/dt$.

(b) As constantes $-a, -b, \dots, e, f, \dots$ em (16.4) são os números estequiométricos (Seção 4.8) para a reação (16.1). Portanto, (16.4) dá $r = (1/\nu_i) d[\text{A}_i]/dt$ como a velocidade da reação geral $0 \rightarrow \sum_i \nu_i \text{A}_i$.

Para essas expressões serem válidas, V tem que ser constante e quaisquer intermediários da reação têm que ter concentrações desprezíveis.

Leis de Velocidade

Para muitas reações (mas não todas), encontra-se que a velocidade r no tempo t está experimentalmente relacionada com as concentrações das espécies presentes no tempo t através de uma expressão com a forma

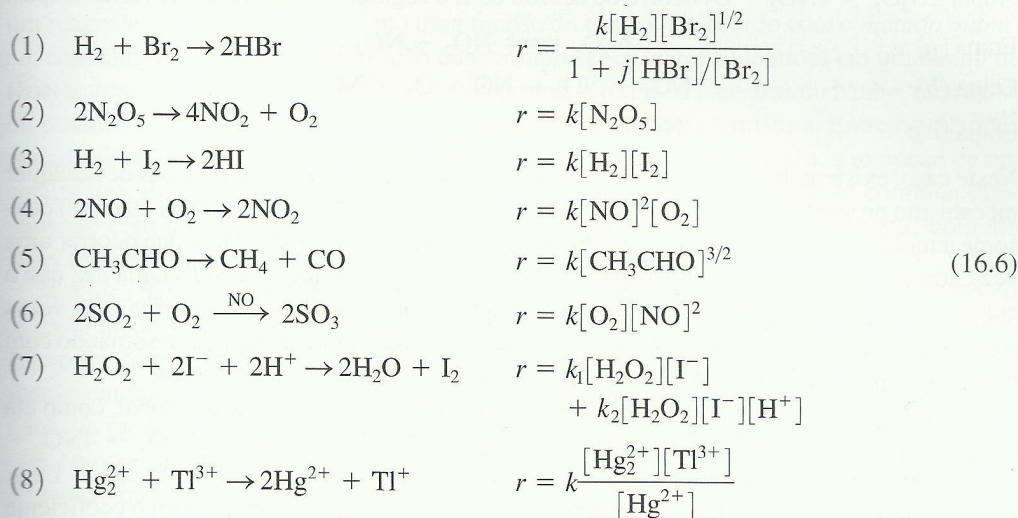
$$r = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots [\text{L}]^\lambda \quad (16.5)^*$$

na qual os expoentes $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ são geralmente inteiros ou semi-inteiros ($\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots$). A constante de proporcionalidade k , denominada **constante de velocidade** ou **coeficiente de velocidade**, é uma função da temperatura e da pressão. A dependência de k em relação à pressão é pequena e é geralmente desprezada. A reação é dita ser de **ordem** α em relação a A, de ordem β em relação a B etc. Os expoentes $\alpha, \beta, \dots$ são também denominados **ordens parciais**. A soma $\alpha + \beta + \dots + \lambda \equiv n$ é a **ordem global** (ou simplesmente a **ordem**) da reação. Uma vez que r

tem unidades de concentração por tempo, k em (16.5) tem unidades de concentração¹⁻ⁿ tempo⁻¹. Na maioria das vezes, k é dado em (dm³/mol)ⁿ⁻¹ s⁻¹. Uma constante de velocidade para uma reação de primeira ordem ($n = 1$) tem unidades de s⁻¹ e é independente das unidades utilizadas para a concentração.

Na cinética em fase gasosa, as velocidades de reação e as constantes de velocidade são algumas vezes definidas em termos de concentrações moleculares em vez de concentrações molares; veja Probl. 16.7.

A expressão de r em função das concentrações em uma temperatura constante é denominada **lei de velocidade de reação**. Uma lei da velocidade de reação tem a forma $r = f([A], [B], \dots)$ a T constante, em que f é alguma função das concentrações. Algumas leis de velocidade observadas para reações homogêneas são vistas a seguir:



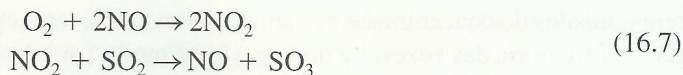
nas quais os valores de k dependem fortemente da temperatura e são característicos de cada reação. Na reação (1), j é uma constante. As reações (1) a (6) são em fase gasosa; as reações (7) e (8) são em solução aquosa. Para a reação (1) não se aplica o conceito de ordem. Cada um dos dois termos na lei de velocidade da reação (7) tem uma ordem, mas a velocidade de reação em si não tem uma ordem. A reação (5) tem ordem $\frac{3}{2}$. Na reação (6), a espécie NO acelera a reação, mas não aparece na equação química global; portanto, é um **catalisador**. Na reação (8), a ordem em relação ao Hg^{2+} é -1 . Observe a partir das reações (1), (2), (5), (6), (7) e (8) que os expoentes na lei de velocidade podem ser diferentes dos coeficientes na equação química balanceada. A lei de velocidade tem que ser determinada a partir de medidas experimentais das velocidades de reação e não pode ser deduzida a partir da estequiometria da reação.

Na realidade, o uso de concentrações na lei de velocidade é estritamente correto somente para sistemas ideais. Para sistemas não ideais, veja a Seção 16.10.

Admita que todas as concentrações em (16.5) são da ordem de grandeza de 1 mol/dm³. Com a aproximação $d[E]/dt \approx \Delta[E]/\Delta t$, as Eqs. (16.4) e (16.5) dão para as concentrações de 1 mol/dm³: $\Delta[E]/\Delta t \approx k(1 \text{ mol/dm}^3)^n$, em que n é a ordem de reação e e foi omitido, uma vez que ele não afeta a ordem de grandeza. Para uma quantidade substancial de reação, $\Delta[E]$ é da mesma ordem de grandeza de $[A]$, ou seja, 1 mol/dm³. Portanto, $1/k$ [multiplicado por (dm³/mol)ⁿ⁻¹ para que tenha as dimensões corretas] dá a ordem de grandeza do tempo necessário para que ocorra uma quantidade significativa de reação quando as concentrações têm a ordem de grandeza de 1 mol/dm³. Por exemplo, a reação (3) em (16.6) tem $k = 0.0025 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 629 K; ela levará da ordem de 400 s para que ocorra uma quantidade significativa desta reação quando as concentrações são 1 mol/dm³, o que corresponde à pressão parcial de 50 atm.

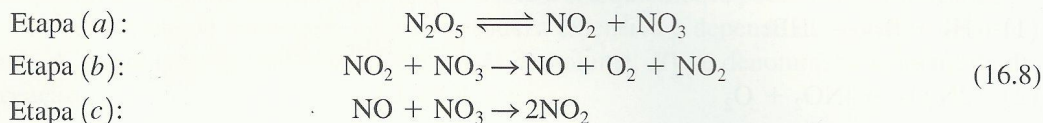
Mecanismo de reações

A Eq. (16.1) mostra a estequiometria global da reação, mas não diz qual é o processo, ou o **mecanismo**, através do qual a reação realmente ocorre. Por exemplo, postulou-se que a oxidação do SO_2 em fase gasosa catalisada pelo NO [reação (6) em (16.6)] ocorre através do seguinte processo em duas etapas:



Uma vez que duas moléculas de NO_2 são produzidas na primeira etapa, a segunda etapa tem que ocorrer duas vezes para cada vez que a primeira etapa ocorra. Somando duas vezes a segunda etapa mais a primeira, obtemos a estequiometria global como $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$. A reação global não contém a espécie intermediária NO_2 ou o catalisador NO (que é consumido na primeira etapa e regenerado na segunda). Uma espécie semelhante ao NO_2 em (16.7) que é formada em uma etapa de um mecanismo e é consumida na etapa subsequente, de modo que ela não aparece na reação global, é um **intermediário de reação**.

Existe boa evidência de que a decomposição em fase gasosa do N_2O_5 através da reação global $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ocorre de acordo com o seguinte mecanismo em várias etapas:



Neste caso, existem dois intermediários de reação, NO_3 e NO . A soma das etapas de qualquer mecanismo proposto tem que dar a reação estequiométrica global observada. A etapa (c) consome a molécula de NO produzida na etapa (b), de modo que a etapa (c) tem que ocorrer uma vez cada vez que ocorre (b). As etapas (b) e (c) juntas consomem dois NO_3 . Uma vez que a etapa (a) produz somente um NO_3 , a reação direta da etapa (a) tem que ocorrer duas vezes para cada vez que ocorrem as etapas (b) e (c). Multiplicando por 2 a etapa (a) e somando com a etapa (b) mais a etapa (c), obtemos $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, como deveríamos.

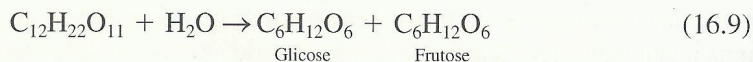
O número de vezes que uma dada etapa ocorre no mecanismo da reação global, como ela é escrita, é o **número estequiométrico** s da etapa. Para a reação global $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, os números estequiométricos das etapas (a), (b) e (c) no mecanismo (16.8) são 2, 1 e 1, respectivamente. Não confunda o número estequiométrico s de uma etapa com o coeficiente estequiométrico ν de uma espécie química.

Cada etapa no mecanismo de uma reação é denominada **reação elementar**. Uma **reação simples** consiste em uma única etapa elementar. Uma **reação complexa** (ou **composta**) consiste em duas ou mais etapas elementares. A reação de decomposição do N_2O_5 é complexa. Acredita-se que a adição de Diels-Alder do etileno ao butadieno para dar cicloexeno seja simples, ocorrendo em uma única etapa $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}$. *A maioria das reações químicas é composta.*

A forma da lei de velocidade é uma consequência do mecanismo da reação; veja a Seção 16.6. Para algumas reações, a forma da lei de velocidade varia com a temperatura, indicando uma mudança no mecanismo. Algumas vezes encontramos que os dados para uma dada reação homogênea são ajustados por uma expressão como $r = k[\text{A}]^{1.38}$. Isso indica que a reação provavelmente avança através de dois mecanismos diferentes que ocorrem simultaneamente tendo ordens diferentes. Assim, é provável que pudéssemos obter um ajuste tão bom, ou melhor, com uma expressão como $r = k'[\text{A}] + k''[\text{A}]^2$.

Pseudo Ordem

Para a hidrólise da sacarose,



determina-se que a velocidade é dada por $r = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$. Entretanto, como o solvente H_2O participa da reação, seria esperado que a lei de velocidade tivesse a forma $r = k'[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]^w[\text{H}_2\text{O}]^v$. Como a H_2O está sempre presente em grande excesso, sua concentração permanece aproximadamente constante durante um dado processo e durante processos distintos. Portanto, $[\text{H}_2\text{O}]^v$ é praticamente constante e a lei de velocidade é aparentemente $r = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$, na qual $k = k'[\text{H}_2\text{O}]^v$. Esta reação é chamada de *pseudo* primeira ordem. É difícil determinar v , mas os dados cinéticos indicam que $v \approx 6$. (Isso pode ser explicado por um mecanismo de reação que envolve um hexaidrato da sacarose.)

A pseudo ordem normalmente aparece em reações catalisadas. Um catalisador afeta a velocidade sem ser consumido durante a reação. A hidrólise da sacarose é catalisada por ácidos. Durante um dado processo, a concentração de H_3O^+ permanece constante. Entretanto, quando $[\text{H}_3\text{O}^+]$ varia de um processo para outro, encontra-se que a velocidade de hidrólise é de fato de primeira ordem em relação ao H_3O^+ . Assim, a lei de velocidade correta para a hidrólise da sacarose é $r = k'[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}_2\text{O}]^6[\text{H}_3\text{O}^+]$, e a reação tem ordem 8. Durante um dado processo, no entanto, sua ordem aparente (ou pseudo ordem) é 1.

16.2 MEDIDA DAS VELOCIDADES DE REAÇÃO

Para medir a velocidade de reação r [Eq. (16.4)], temos que determinar a concentração de um reagente ou de um produto como uma função do tempo. De acordo com o *método químico*, colocam-se vários vasos de reação com composições iniciais idênticas em um banho de temperatura constante. Em determinados intervalos, retiram-se amostras do banho, retarda-se ou paralisa-se a reação, e rapidamente se analisa quimicamente a mistura. Entre os métodos para diminuir a velocidade de reação, citam-se o resfriamento da amostra, a remoção de um catalisador, diluir muito a mistura reacional e adicionar uma espécie que se combina rapidamente com um dos reagentes. Amostras gasosas são frequentemente analisadas com um espectrômetro de massa e um cromatógrafo a gás.

Métodos físicos são geralmente mais exatos e menos tediosos que métodos químicos. Nesse caso, mede-se uma propriedade física do sistema reacional como uma função do tempo. Isso permite que a reação seja seguida continuamente à medida que ela progride. Para uma reação em fase gasosa com uma variação do número total de mols, a reação pode ser acompanhada medindo-se a pressão P do gás ao longo da reação. O perigo neste procedimento é que, se ocorrem reações secundárias, a pressão total não indicará corretamente o progresso da reação que está sendo estudada. Para uma reação em fase líquida que ocorre com uma variação mensurável do volume, V pode ser seguido fazendo-se a reação em um dilatômetro, um vaso cuja tampa tem um tubo capilar graduado. Reações de adição em fase líquida mostram uma diminuição significativa do volume, e a dilatometria é a maneira mais comum de medir as velocidades de polimerização. Se uma das espécies tem uma banda de absorção espectroscópica característica, a intensidade desta banda pode ser seguida. Se pelo menos uma das espécies é opticamente ativa [como é o caso na hidrólise da sacarose (16.9)], a rotação óptica pode ser seguida. Reações iônicas em solução podem ser seguidas medindo-se a condutividade elétrica. O índice de refração de uma solução líquida pode ser medido como uma função do tempo.

Mais frequentemente, os reagentes são misturados e mantidos em um vaso fechado; este é o *método estático*. No *método de fluxo*, os reagentes escoam continuamente para dentro do vaso de reação (que é mantido à temperatura constante) e os produtos escoam para fora continuamente. Depois que a reação ocorreu durante um certo tempo, alcança-se um estado estacionário (Seção 1.2) no vaso de reação e as concentrações na saída permanecem constantes com o tempo. A lei de velocidade e a constante de velocidade podem ser encontradas medindo-se as concentrações na saída para diferentes concentrações na entrada e velocidades de escoamento. Sistemas em escoamento são muito empregados na produção industrial de substâncias químicas.

Os métodos “clássicos” da cinética, já mencionados, são limitados a reações com meias-vidas de no mínimo alguns segundos. (A meia-vida é o tempo que leva para a concentração de um reagente se reduzir à metade.) Reações químicas muito importantes têm meias-vidas (para concentrações típicas do reagente) na faixa de 10^0 a 10^{-11} s e são denominadas *reações rápidas*. Exemplos incluem reações em fase gasosa em que um reagente é um radical livre e muitas reações em solução aquosa que envolvem íons. (Um **radical livre** é uma espécie com um ou mais pares de elétrons desemparelhados; exemplos são o CH_3 e o Br .) Muitas reações em sistemas biológicos são rápidas. Por exemplo, as constantes de velocidade de formação de complexos entre uma enzima e uma molécula pequena (*substrato*) têm valores normalmente de 10^6 a $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Os métodos utilizados para o estudo das velocidades de reações rápidas são discutidos na Seção 16.14.

Há muitas armadilhas na investigação da cinética. Em uma revisão da cinética de reações em solução está escrito: “É um fato triste que existam muitos dados cinéticos na literatura que são inúteis e muitos mais que estão errados em algum aspecto importante. Esses dados problemáticos podem ser encontrados em publicações antigas e novas, escritas por químicos de pequena reputação e por alguns dos mais conhecidos pesquisadores em cinética” (J. F. Bunnett em *Bernasconi*, pt. I, p. 230).

Temos que estar seguros de que os reagentes e os produtos são conhecidos. Temos que verificar as reações secundárias. Os reagentes e o solvente têm que ser cuidadosamente purificados. Certas reações são sensíveis a impurezas traço. Por exemplo, o O_2 dissolvido a partir do ar pode afetar fortemente a velocidade e os produtos de uma reação envolvendo radicais livres. Traços de íons metálicos catalisam certas reações. Traços de água afetam fortemente certas reações em solventes não aquosos. Para estar seguro de que a lei de velocidade foi corretamente determinada, é melhor realizar diversas vezes a reação variando todas as concentrações e seguindo a evolução da reação até tão próximo quanto for possível do seu final. Dados que parecem se ajustar sobre uma linha reta para os primeiros 50% de uma reação podem se desviar muito dessa reta quando a reação é seguida até 70% ou 80% do seu final.

Devido a muitas fontes de erro possíveis, as constantes de velocidade obtidas frequentemente são inexatas.

Benson desenvolveu métodos para estimar a ordem de grandeza das constantes de velocidade em fase gasosa. Veja S. W. Benson e D. M. Golden em *Eyring, Henderson e Jost*, vol. VII, pp. 57-124; S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. ed., Wiley-Interscience, 1976.

16.3 INTEGRAÇÃO DAS LEIS DE VELOCIDADE

Experimentos de cinética (Seção 16.2) fornecem as concentrações $[A]$, $[B]$, ... das espécies que reagem como funções do tempo em uma temperatura constante. A lei de velocidade (Seção 16.1) que governa uma reação é uma equação diferencial que dá as velocidades de variação das concentrações das espécies reagindo $d[A]/dt$ etc. Métodos para a dedução da lei de velocidade a partir de dados cinéticos são discutidos na próxima seção. A maioria desses métodos compara as concentrações das espécies que reagem previstas pela possível lei de velocidade com os dados experimentais. Para obter as concentrações em função do tempo previstas pela lei de velocidade, temos que integrar a lei de velocidade. Portanto, esta seção integra as leis de velocidade mais comuns de ocorrerem. Nesta seção, começamos com a lei de velocidade $r \equiv -(1/a) d[A]/dt = f([A], [B], \dots)$, em que f é uma função conhecida, e integramos para determinar $[A]$ como uma função do tempo: $[A] = g(t)$, na qual g é alguma função.

Na discussão vista a seguir, admite-se, a menos que seja dito o contrário, que: (a) A reação é realizada a temperatura constante. Com T constante, a constante de velocidade k é constante. (b) O volume é constante. Com V constante, a velocidade de reação r é dada por (16.4). (c) A reação é “irreversível”, significando que a reação inversa é desprezível. Isso será verdade se a constante de equilíbrio é muito grande ou se estudamos somente a velocidade inicial.

Reações de Primeira Ordem

Admita que a reação $aA \rightarrow$ produtos é de primeira ordem com $r = k[A]$. A partir de (16.4) e (16.5), a lei de velocidade é

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (16.10)$$

Definindo k_A como $k_A \equiv ak$, temos

$$d[A]/dt = -k_A[A] \quad \text{em que } k_A \equiv ak \quad (16.11)$$

O subscrito em k_A nos lembra que esta constante de velocidade se refere à velocidade de variação da concentração de A. Os químicos são inconsistentes em suas definições de constantes de velocidade, de modo que ao empregarmos os valores medidos de k temos que estar seguros da definição.

As variáveis em (16.11) são $[A]$ e t . Para resolver essa equação diferencial, rearranjamos a equação de modo a separar $[A]$ e t em lados contrários. Temos $[A]^{-1} d[A] = -k_A dt$. A integração dá $\int_1^2 [A]^{-1} d[A] = -\int_1^2 k_A dt$, e

$$\ln ([A]_2/[A]_1) = -k_A(t_2 - t_1) \quad (16.12)$$

A Eq. (16.12) é válida para dois tempos quaisquer de reação. Se o estado 1 é o estado no início da reação quando $[A] = [A]_0$ e $t = 0$, então (16.12) se transforma em

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad (16.13)$$

na qual $[A]$ é a concentração no tempo t . O emprego de (1.67) dá $[A]/[A]_0 = e^{-k_A t}$, e

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t} \quad (16.14)^*$$

Para uma reação de primeira ordem, $[A]$ diminui exponencialmente com o tempo (Fig. 16.1a). As Eqs. (16.10) e (16.14) dão $r = k[A] = k[A]_0 e^{-k_A t}$, de modo que a velocidade r diminui exponencialmente com o tempo para uma reação de primeira ordem.

Se a reação é de primeira ordem, a Eq. (16.13) (multiplicada por -1) mostra que uma representação gráfica de $\ln ([A]_0/[A])$ em função de t dá uma linha reta com coeficiente angular (inclinação) k_A .

O tempo necessário para $[A]$ diminuir até a metade do seu valor é denominado **meia-vida** da reação, $t_{1/2}$. Fazendo $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ e $t = t_{1/2}$ em (16.13) ou $[A]_2/[A]_1 = \frac{1}{2}$ e $t_2 - t_1 = t_{1/2}$ em (16.12), obtemos $-k_A t_{1/2} = \ln \frac{1}{2} = -0,693$. Para uma reação de primeira ordem,

$$k_A t_{1/2} = 0,693 \quad \text{reação de primeira ordem} \quad (16.15)^*$$

O decaimento de um isótopo radioativo segue uma cinética de primeira ordem (Probl. 16.19).

Reações de Segunda Ordem

As formas mais comuns da lei de velocidade de segunda ordem são $r = k[A]^2$ e $r = k[A][B]$, em que A e B são dois reagentes diferentes.

Admita que a reação $aA \rightarrow \text{produtos}$ é de segunda ordem com $r = k[A]^2$. Então, $r = -a^{-1}d[A]/dt = k[A]^2$. Definindo $k_A \equiv ak$ como em (16.11) e separando as variáveis, temos

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A]^2 \quad \text{e} \quad \int_1^2 \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k_A \int_1^2 dt$$

$$\frac{1}{[A]_1} - \frac{1}{[A]_2} = -k_A(t_2 - t_1) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t \quad (16.16)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0}, \quad k_A \equiv ak \quad (16.17)$$

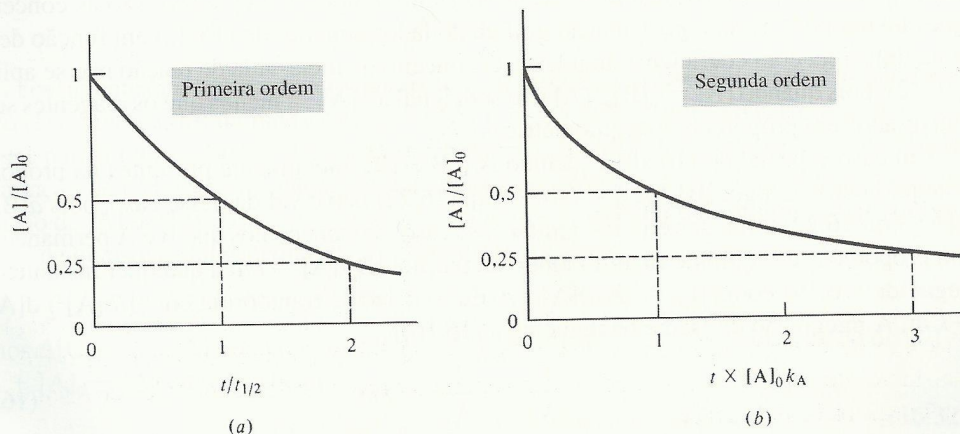


Figura 16.1

Concentração do reagente em função do tempo para (a) uma reação de primeira ordem; (b) uma reação de segunda ordem. A meia-vida é independente da concentração inicial para uma reação de primeira ordem.

A partir de (16.16), uma representação gráfica de $1/[A]$ em função de t dá uma linha reta de coeficiente angular k_A se $r = k[A]^2$.

A meia-vida é determinada fazendo-se $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ e $t = t_{1/2}$ em (16.16); temos então

$$t_{1/2} = 1/[A]_0 k_A \quad \text{reação de segunda ordem com } r = k[A]^2$$

Para uma reação de segunda ordem, $t_{1/2}$ depende da concentração inicial de A, ao contrário de uma reação de primeira ordem; $t_{1/2}$ dobra quando a concentração de A se reduz à metade. Assim, leva o dobro do tempo para a reação ir de 50% a 75% comparado com o tempo para ela ir de 0% a 50% (Fig. 16.1b).

Admita agora que a reação é $aA + bB \rightarrow \text{produtos}$ com a lei de velocidade $r = k[A][B]$. Então, (16.4) dá

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (16.18)$$

A Eq. (16.18) tem três variáveis: $[A]$, $[B]$ e r . Para integrar (16.18), temos que eliminar $[B]$ relacionando-a com $[A]$. As quantidades de B e de A que reagem são proporcionais aos seus coeficientes b e a na reação, de modo que $\Delta n_B/\Delta n_A = b/a$. A divisão pelo volume dá $b/a = \Delta[B]/\Delta[A] = ([B] - [B]_0)/([A] - [A]_0)$, em que $[B]_0$ e $[A]_0$ são as concentrações iniciais de B e de A. Resolvendo para $[B]$, temos

$$[B] = [B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A] \quad (16.19)$$

Substituindo (16.19) em (16.18), separando $[A]$ e t e integrando, obtemos

$$\frac{1}{a} \int_1^2 \frac{1}{[A]([B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A])} d[A] = - \int_1^2 k dt \quad (16.20)$$

Uma tabela de integrais (ou o site integrals.wolfram.com) dá

$$\int \frac{1}{x(p + sx)} dx = -\frac{1}{p} \ln \frac{p + sx}{x} \quad \text{para } p \neq 0 \quad (16.21)$$

Para verificar essa relação, diferenciemos o lado direito de (16.21). Utilizando (16.21) com $p = [B]_0 - ba^{-1}[A]_0$, $s = ba^{-1}$ e $x = [A]$, obtemos para (16.20)

$$\frac{1}{a} \frac{1}{[B]_0 - ba^{-1}[A]_0} \ln \frac{[B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A]}{[A]} \Big|_1^2 = k(t_2 - t_1)$$

O emprego de (16.19) dá

$$\begin{aligned} \frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]}{[A]} \Big|_1^2 &= k(t_2 - t_1) \\ \frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} &= kt \end{aligned} \quad (16.22)$$

Na Eq. (16.22), $[A]$ e $[B]$ são as concentrações no tempo t e $[A]_0$ e $[B]_0$ são as concentrações no tempo 0. Uma representação gráfica do lado esquerdo de (16.22) em função de t dá uma linha reta com coeficiente angular k . O conceito de meia-vida de reação não se aplica a (16.22), pois quando $[B] = \frac{1}{2}[B]_0$, $[A]$ não será igual a $\frac{1}{2}[A]_0$, a menos que os reagentes sejam misturados em proporções estequiométricas.

Um caso especial de (16.18) é quando A e B estão inicialmente presentes na proporção estequiométrica; logo, $[B]_0/[A]_0 = b/a$. A Eq. (16.22) não é válida nesse caso, pois $a[B]_0 - b[A]_0$ em (16.22) torna-se zero. Para tratar esse caso, reconhecemos que B e A permanecerão em proporções estequiométricas ao longo da reação: $[B]/[A] = b/a$ a qualquer instante. Isso segue de (16.19) com $[B]_0 = (b/a)[A]_0$. A Eq. (16.18) se transforma em $(1/b[A]^2) d[A] = -k dt$. A integração dá [semelhantemente a (16.16)]

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = bkt \quad (16.23)$$

Reações de Terceira Ordem

As leis de velocidade mais comuns de terceira ordem são $r = k[A]^3$, $r = k[A]^2[B]$ e $r = k[A][B][C]$. Os detalhes tediosos das integrações são deixados como exercícios para o leitor (Probs. 16.17 e 16.25).

A integração da lei de velocidade $d[A]/dt = -k_A[A]^3$ dá

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_A t \quad \text{ou} \quad [A] = \frac{[A]_0}{(1 + 2k_A t [A]_0^2)^{1/2}} \quad (16.24)$$

As leis de velocidades $a^{-1} d[A]/dt = -k[A]^2[B]$ e $a^{-1} d[A]/dt = -k[A][B][C]$ resultam em expressões complicadas que são dadas no Probl. 16.25.

Reação de Ordem n

Das muitas leis de velocidade de ordem n , consideramos somente

$$d[A]/dt = -k_A[A]^n \quad (16.25)$$

A separação de variáveis seguida pela integração dá

$$\int_1^2 [A]^{-n} d[A] = -k_A \int_1^2 dt \quad (16.26)$$

$$\frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n+1} = -k_A t \quad \text{para } n \neq 1 \quad (16.27)$$

A multiplicação de ambos os lados por $(1-n)[A]_0^{n-1}$ dá

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k_A t \quad \text{para } n \neq 1 \quad (16.28)$$

Fazendo $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ e $t = t_{1/2}$, obtemos a meia-vida

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)[A]_0^{n-1} k_A} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (16.29)$$

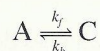
Observe que (16.28) e (16.29) são válidas para todos os valores de n exceto 1. Em particular, essas equações são válidas para $n = 0$, $n = \frac{1}{2}$ e $n = \frac{3}{2}$. Para $n = 1$, a integração de (16.25) dá um logaritmo. As Eqs. (16.14) e (16.15) dão para este caso

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}, \quad t_{1/2} = 0,693/k_A \quad \text{para } n = 1 \quad (16.30)$$

Reação de Primeira Ordem Reversível

Até agora desprezamos a reação **inversa**, uma suposição que é estritamente válida somente se a constante de equilíbrio é infinita, mas que é aceitável durante os primeiros estágios de uma reação. Vamos considerar agora a reação inversa.

Seja a reação reversível

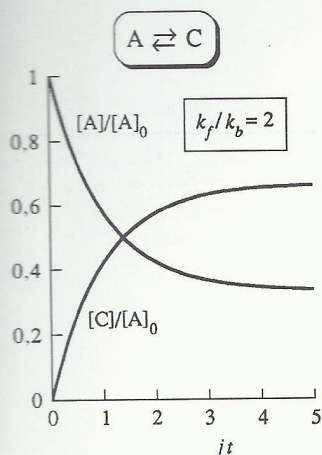


(com coeficientes estequiométricos iguais a 1) de primeira ordem em ambos os sentidos, direto (f) e inverso (b), de modo que $r_f = k_f[A]$ e $r_b = k_b[C]$. O número estequiométrico de A é -1 para a reação direta e 1 para a reação inversa. Se $(d[A]/dt)_f$ representa a velocidade de variação de $[A]$ devido à reação direta, então $-(d[A]/dt)_f = r_f = k_f[A]$. A velocidade de variação de $[A]$ devido à reação inversa é $(d[A]/dt)_b = r_b = k_b[C]$ (admitindo que as concentrações de quaisquer intermediários são desprezíveis). Então,

$$d[A]/dt = (d[A]/dt)_f + (d[A]/dt)_b = -k_f[A] + k_b[C] \quad (16.31)$$

Temos $\Delta[C] = -\Delta[A]$, de modo que $[C] - [C]_0 = -([A] - [A]_0)$. A substituição de $[C] = [C]_0 + [A]_0 - [A]$ em (16.31) dá

$$d[A]/dt = k_b[C]_0 + k_b[A]_0 - (k_f + k_b)[A] \quad (16.32)$$

**Figura 16.2**

Concentrações em função do tempo para a reação reversível de primeira ordem $A \rightleftharpoons C$ com as constantes de velocidade direta e inversa, k_f e k_b , representadas graficamente para o caso em que $k_f/k_b = 2$. Quando $t \rightarrow \infty$, $[C]/[A] \rightarrow 2$, que é a constante de equilíbrio para a reação.

Antes da integração desta equação, simplificamos sua aparência. No limite quando $t \rightarrow \infty$, o sistema alcança o equilíbrio e as velocidades da reação direta e da reação inversa tornam-se iguais. No equilíbrio, a concentração de cada espécie é constante e $d[A]/dt$ é 0. Seja $[A]_{eq}$ a concentração de equilíbrio de A. Fazendo $d[A]/dt = 0$ e $[A] = [A]_{eq}$ em (16.32), obtemos

$$k_b[C]_0 + k_b[A]_0 = (k_f + k_b)[A]_{eq} \quad (16.33)$$

O uso de (16.33) em (16.32) dá $d[A]/dt = (k_f + k_b)([A]_{eq} - [A])$. Aplicando a identidade $\int (x+s)^{-1} dx = \ln(x+s)$ para integrar esta equação, obtemos

$$\ln \frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_0 - [A]_{eq}} = -(k_f + k_b)t$$

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-jt} \quad \text{em que } j \equiv k_f + k_b \quad (16.34)$$

na qual $[A]_{eq}$ pode ser encontrada a partir de (16.33). Observe a semelhança com a lei de velocidade de primeira ordem (16.14). A Eq. (16.14) é um caso especial de (16.34) com $[A]_{eq} = 0$ e $k_b = 0$. Uma representação gráfica de $[A]$ em função de t parece a Fig. 16.1a, exceto que $[A]$ se aproxima de $[A]_{eq}$ em vez de 0 quando $t \rightarrow \infty$ (Fig. 16.2).

A discussão de reações opostas com ordens maiores que 1 é omitida.

Reações Consecutivas de Primeira Ordem

Frequentemente um produto de uma reação torna-se um reagente em uma reação subsequente. Isto é verdadeiro nos mecanismos de reações em várias etapas. Vamos considerar somente o caso simples de duas reações irreversíveis consecutivas de primeira ordem: $A \rightarrow B$, com constante de velocidade k_1 , e $B \rightarrow C$ com constante de velocidade k_2 :



na qual, para simplificar, admitimos que os coeficientes estequiométricos são unitários. Uma vez que as reações foram admitidas serem de primeira ordem, as velocidades da primeira e da segunda reação são $r_1 = k_1[A]$ e $r_2 = k_2[B]$. As velocidades de variação de $[B]$ devido à primeira e à segunda reação são $(d[B]/dt)_1 = k_1[A]$ e $(d[B]/dt)_2 = -k_2[B]$, respectivamente. Assim,

$$d[B]/dt = (d[B]/dt)_1 + (d[B]/dt)_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

Temos

$$d[A]/dt = -k_1[A], \quad d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B], \quad d[C]/dt = k_2[B] \quad (16.36)$$

Considere que somente A esteja presente no sistema em $t = 0$:

$$[A]_0 \neq 0, \quad [B]_0 = 0, \quad [C]_0 = 0 \quad (16.37)$$

Temos três equações diferenciais acopladas. A primeira equação em (16.36) é igual a (16.11) e o emprego de (16.14) dá

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (16.38)$$

A substituição de (16.38) na segunda equação de (16.36) dá

$$d[B]/dt = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad (16.39)$$

A integração de (16.39) é descrita no Probl. 16.20. O resultado é

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (16.40)$$

Para encontrar $[C]$, aplicamos a lei da conservação da matéria. O número total de mols presente é constante no tempo, de modo que $[A] + [B] + [C] = [A]_0$. O emprego de (16.38) e (16.40) dá

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (16.41)$$

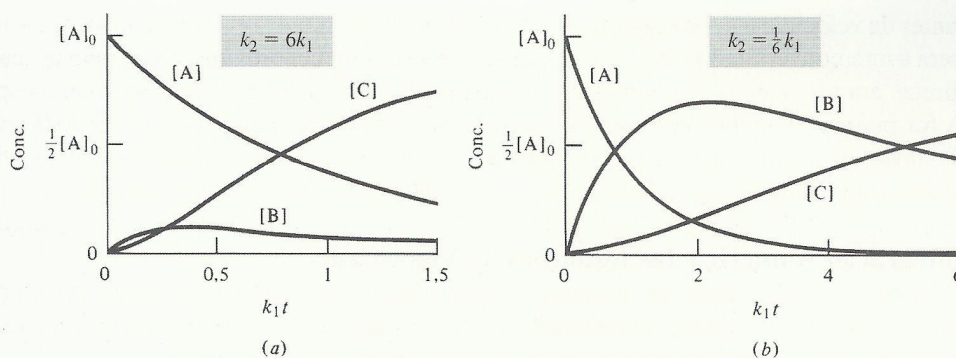


Figura 16.3

Concentrações em função do tempo para a reação consecutiva de primeira ordem $A \rightarrow B \rightarrow C$ com constantes de velocidade k_1 e k_2 . (a) $k_2 = 6k_1$; (b) $k_2 = \frac{1}{6}k_1$.

A Fig. 16.3 representa graficamente $[A]$, $[B]$ e $[C]$ para dois valores de k_2/k_1 . Observe o máximo na espécie intermediária $[B]$.

Reações Competitivas de Primeira Ordem

Frequentemente uma espécie pode reagir de diversas maneiras para dar vários produtos. Por exemplo, a nitração do tolueno pode ocorrer nas posições orto, meta ou para. Vamos considerar o caso mais simples, ou seja, de duas reações irreversíveis competitivas de primeira ordem:



nas quais se consideram os coeficientes estequiométricos iguais a 1 para simplificar. A equação de velocidade é

$$d[A]/dt = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] \quad (16.43)$$

Esta equação é a mesma que (16.11) com k_A substituído por $k_1 + k_2$. Logo, (16.14) dá $[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$.

Para C, temos $d[C]/dt = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$. A multiplicação por dt e a integração do tempo 0 (em que $[C]_0 = 0$) até um tempo arbitrário t dá

$$[C] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (16.44)$$

Semelhantemente, a integração de $d[D]/dt = k_2[A]$ dá

$$[D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (16.45)$$

A soma das constantes de velocidade $k_1 + k_2$ aparece nas exponenciais de $[C]$ e $[D]$. A Fig. 16.4 representa graficamente $[A]$, $[C]$ e $[D]$ em função de t para $k_1 = 2k_2$.

A divisão de (16.44) por (16.45) dá, em qualquer instante da reação,

$$[C]/[D] = k_1/k_2 \quad (16.46)$$

As quantidades obtidas de C e de D dependem das velocidades relativas das duas reações competitivas. A medida experimental de $[C]/[D]$ permite que k_1/k_2 seja determinada.

Nesse exemplo admitimos que as reações competitivas são irreversíveis. Em geral isso não é verdade, e temos que considerar também as reações inversas



Além disso, o produto C pode reagir para dar o produto D, e vice-versa: $C \rightleftharpoons D$. Se aguardarmos um tempo infinito, o sistema alcançará o equilíbrio e a razão $[C]/[D]$ será determinada pela razão entre as constantes de equilíbrio em relação às concentrações, K_1/K_2 para as reações em (16.42): $K_1/K_2 = ([C]/[A]) \div ([D]/[A]) = [C]/[D]$ em $t = \infty$, nas quais admitimos um sistema ideal. Esta situação é denominada **controle termodinâmico** dos produtos. Neste caso, o produto com o G° mais negativo é favorecido. Por outro lado, durante os primeiros estágios da reação, quando qualquer reação inversa ou de interconversão de C e D pode ser desprezada, a Eq. (16.46) será válida e temos o **controle cinético** dos produtos. Se as cons-

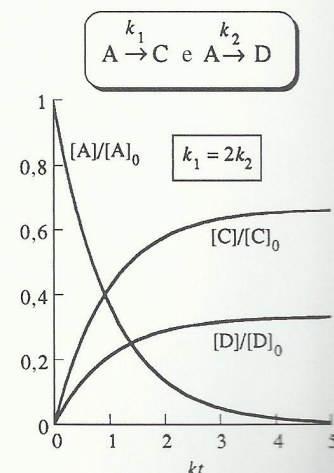


Figura 16.4

Concentrações em função do tempo para as reações competitivas de primeira ordem $A \rightarrow C$ e $A \rightarrow D$ com constantes de velocidade k_1 e k_2 representadas graficamente para o caso em que $k_1/k_2 = 2$. Para todos os tempos durante a reação, $[C]/[D] = k_1/k_2 = 2$. A constante $k = k_1 + k_2$.

tantes de velocidade k_{-1} e k_{-2} para as reações inversas em (16.47) e a constante de velocidade para a interconversão dos produtos C e D são todas muito menores que k_1 e k_2 para as reações diretas em (16.42), os produtos serão cineticamente controlados mesmo quando a espécie A for praticamente toda consumida. Frequentemente acontece que $k_1/k_2 \gg 1$ e $K_1/K_2 \ll 1$, de modo que C é favorecido cineticamente e D é favorecido termodinamicamente. Então, a quantidade relativa de produtos depende se o controle é cinético ou termodinâmico.

Integração Numérica das Equações da Velocidade

A lei de velocidade dá $d[A]/dt$, e quando integrada permite a determinação de [A] em qualquer tempo t a partir do valor conhecido de $[A]_0$, o valor de [A] no tempo zero. A integração pode ser feita numericamente em vez de analiticamente. Veja a Seção 16.7.

16.4 DETERMINAÇÃO DA LEI DE VELOCIDADE

Dados experimentais fornecem concentrações das espécies em vários tempos ao longo da reação. Esta seção discute como a lei de velocidade $r = f([A], [B], \dots)$ (em que f é alguma função) é determinada a partir de dados experimentais de concentração contra tempo. A discussão é restrita aos casos em que a lei de velocidade tem a forma

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda \quad (16.48)$$

como na Eq. (16.5). Geralmente é melhor determinar primeiro as ordens $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, e, então, determinar a constante de velocidade k . Descrevemos a seguir quatro métodos para a determinação das ordens.

- Método da meia-vida.** Esse método é empregado quando a lei de velocidade tem a forma $r = k[A]^n$. Neste caso, as Eqs. (16.29) e (16.30) são usadas. Se $n = 1$, então $t_{1/2}$ é independente de $[A]_0$. Se $n \neq 1$, então (16.29) dá

$$\log_{10} t_{1/2} = \log_{10} \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1) \log_{10} [A]_0 \quad (16.49)$$

Um gráfico do $\log_{10} t_{1/2}$ em função de $\log_{10} [A]_0$ mostra uma linha reta de coeficiente angular $1 - n$. Este resultado também é válido para $n = 1$. Para usar o método, representamos graficamente [A] em função de t para um dado experimento. A seguir, escolhemos um valor qualquer de [A], por exemplo $[A]'$, e determinamos o ponto no qual [A] se reduziu a $\frac{1}{2}[A]'$. O intervalo de tempo entre esses dois pontos é $t_{1/2}$ para a concentração inicial $[A]'$. Escolhemos então outro ponto $[A]''$ e determinamos $t_{1/2}$ para esta concentração de A. Depois de repetir este processo várias vezes, representamos graficamente $\log_{10} t_{1/2}$ em função do log da correspondente concentração inicial de A e medimos o coeficiente angular.

O método da meia-vida tem a desvantagem que, se os dados de um único experimento são usados, a reação tem que ser acompanhada até uma alta porcentagem da sua execução. Uma melhora neste sentido é o emprego do **tempo de vida fracionário** t_α , definido como o tempo necessário para que $[A]_0$ se reduza a $\alpha[A]_0$. (Para a meia-vida, $\alpha = \frac{1}{2}$.) Se $r = k[A]^n$, o resultado do Probl. 16.27 mostra que uma representação gráfica de $\log_{10} t_\alpha$ em função de $\log_{10} [A]_0$ é uma linha reta com coeficiente angular $1 - n$. Um valor conveniente de α é 0,75.

EXEMPLO 16.2 Método da meia-vida

São vistos a seguir dados para a dimerização $2A \rightarrow A_2$ de um certo óxido de nitrila (composto A) em solução de etanol a 40°C:

$[A]/(\text{mmol/dm}^3)$	68,0	50,2	40,3	33,1	28,4	22,3	18,7	14,5
t/min	0	40	80	120	160	240	300	420

Determine a ordem de reação utilizando o método da meia-vida.

A Fig. 16.5a representa graficamente $[A]$ em função de t . Escolhemos 68, 60, 50, 40 e 30 mmol/dm³ como os valores iniciais de $[A]$, lemos os tempos correspondentes a esses pontos, e lemos os tempos correspondentes à metade de cada um desses valores de $[A]$. Os resultados são

$[A]/(\text{mmol/dm}^3)$	68 → 34	60 → 30	50 → 25	40 → 20	30 → 15
t/min	0 → 114	14 → 146	42 → 205	82 → 280	146 → 412

(O fato de a meia-vida não ser constante indica que a reação não é de primeira ordem.) Os valores de $[A]_0$ e dos correspondentes $t_{1/2}$, e de seus logaritmos são:

$[A]_0/(\text{mmol/dm}^3)$	68	60	50	40	30
$t_{1/2}/\text{min}$	114	132	163	198	266
$\log_{10} (t_{1/2}/\text{min})$	2,057	2,121	2,212	2,297	2,425
$\log_{10} \{ [A]_0/(\text{mmol/dm}^3) \}$	1,833	1,778	1,699	1,602	1,477

A Fig. 16.5b representa graficamente $\log_{10} t_{1/2}$ em função de $\log_{10} [A]_0$. O coeficiente angular deste gráfico é $(2,415 - 2,150)/(1,500 - 1,750) = -1,06 = 1 - n$ e $n = 2,06$. A reação é de segunda ordem.

Exercício

Para a reação $3\text{ArSO}_2\text{H} \rightarrow \text{ArSO}_2\text{SAr} + \text{ArSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ em solução de ácido acético a 70°C (na qual Ar corresponde ao grupo *p*-tolueno), os seguintes dados foram obtidos:

$[\text{ArSO}_2\text{H}]/(\text{mmol/L})$	100	84,3	72,2	64,0	56,8	38,7	29,7	19,6
t/min	0	15	30	45	60	120	180	300

Aplique o método da meia-vida para determinar a ordem de reação. (Resposta: $n = 2$.)

2. **Método do gráfico de Powell.** Este método (Moore and Pearson, pp. 20-21) é usado quando a lei de velocidade tem a forma $r = k[A]^n$. Definimos os parâmetros adimensionais α e ϕ como

$$\alpha \equiv [A]/[A]_0, \quad \phi \equiv k_A[A]_0^{n-1}t \quad (16.50)$$

α é a fração de A que não reagiu. As Eqs. (16.28) e (16.13) se tornam

$$\begin{aligned} \alpha^{1-n} - 1 &= (n-1)\phi & \text{para } n \neq 1 \\ \ln \alpha &= -\phi & \text{para } n = 1 \end{aligned} \quad (16.51)$$

Para um dado n , existe uma relação constante entre α e ϕ para toda reação de ordem n . Essas equações são usadas para representar graficamente α em função de $\log_{10} \phi$ e, para os valores de n que ocorrem normalmente, dão uma série de curvas de referência (Fig. 16.6). A partir

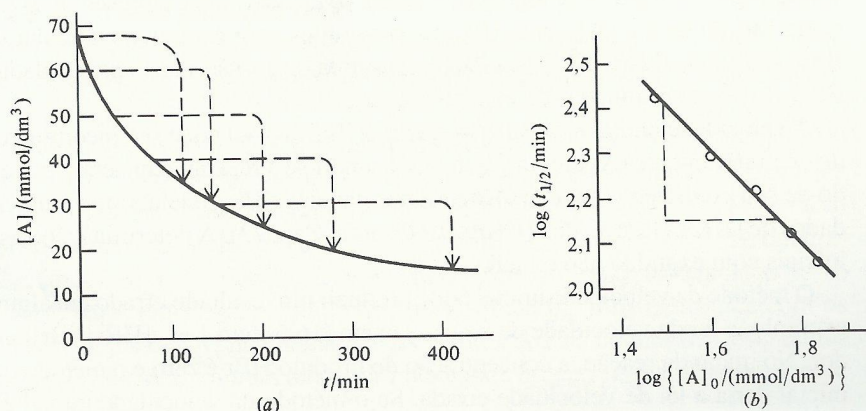


Figura 16.5

Determinação da ordem de reação pelo método da meia-vida.

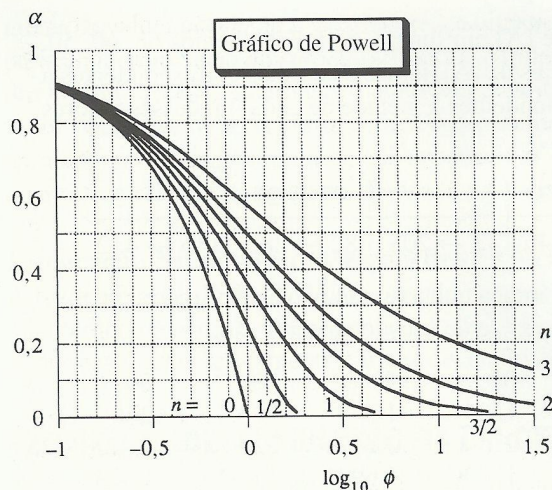


Figura 16.6

Curvas de referência para o método de Powell.

dos dados de um experimento cinético, representamos α em função de $\log_{10} t$ em papel de gráfico transparente *utilizando as mesmas escalas que nas curvas de referência*. (O papel de gráfico comum pode se tornar transparente aplicando-se um pouco de óleo. Alternativamente, podemos fazer uma transparência das curvas de referência usando uma fotocopadora que fornece cópias com exatamente o mesmo tamanho do original.) Como $\log_{10} \phi$ difere do $\log_{10} t$ por $\log_{10} (k_A[A]_0^{n-1})$, que é uma constante para cada experimento, a curva experimental estará deslocada ao longo do eixo horizontal em relação à curva geral correspondente por uma constante. Deslocamos a curva experimental para a frente e para trás (enquanto mantemos sobrepostos os eixos horizontais $\log_{10} \phi$ e $\log_{10} t$ das representações gráficas geral e experimental) até que ela coincide com uma das curvas de referência. Isto fornece o valor de n . As curvas de referência são facilmente feitas empregando-se uma planilha eletrônica e, uma vez que foram obtidas, o método é rápido, fácil e agradável de se usar.

Podem parecer que os métodos 1 e 2 são de pouca utilidade, uma vez que eles se aplicam somente quando $r = k[A]^n$. Entretanto, combinando-se o método 1 ou 2 com o método 4 (discutido a seguir), podemos aplicar os métodos 1 e 2 para determinar as ordens na lei de velocidade (16.48).

3. Método da velocidade inicial. Neste método, medimos a velocidade inicial r_0 para vários experimentos, variando a concentração inicial de um reagente de cada vez. Admita que medimos r_0 para duas concentrações iniciais de A, $[A]_{0,1}$ e $[A]_{0,2}$, enquanto mantemos $[B]_0$, $[C]_0$, ... constantes. Com somente $[A]_0$ tendo variado e com a lei de velocidade admitida como tendo a forma $r = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda$, a razão entre as velocidades iniciais para os experimentos 1 e 2 é $r_{0,2}/r_{0,1} = ([A]_{0,2}/[A]_{0,1})^\alpha$. A partir dessa expressão, α é facilmente determinada. Por exemplo, se triplicamos $[A]_0$ e encontramos que a velocidade inicial é multiplicada por 9, então $9 = 3^\alpha$, e $\alpha = 2$. Um resultado mais exato pode ser encontrado fazendo-se vários experimentos em que somente se varia $[A]$ em um grande intervalo. Como $\log r_0 = \log k + \alpha \log [A]_0 + \beta \log [B]_0 + \dots$, uma representação gráfica do $\log r_0$ em função de $\log [A]_0$, com $[B]_0$, ... constantes, tem coeficiente angular α . [Veja J. P. Birk, *J. Chem. Educ.*, **53**, 704 (1976) para uma discussão mais aprofundada.] As ordens β , γ , ... são determinadas da mesma maneira.

A velocidade inicial $r_0 \equiv -a^{-1} d[A]/dt|_{t=0}$ [Eq. (16.4)] pode ser encontrada representando-se graficamente $[A]$ em função de t , traçando-se a reta tangente em $t = 0$ e determinando-se seu coeficiente angular. Uma outra maneira é diferenciando-se numericamente os dados de $[A]$ em função de t (Chapra e Canale, Cap. 23). A determinação das velocidades iniciais com exatidão não é fácil.

O método da velocidade inicial pode produzir um resultado errado em alguns casos. Por exemplo, a lei de velocidade de reação (1) em (16.6) tem $1 + j[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]$ no denominador. No início da reação, a concentração do produto HBr é zero e o método da velocidade inicial daria a lei de velocidade errada. Se o método da velocidade inicial é empregado,

é essencial seguir a reação até que uma quantidade significativa de reação tenha ocorrido para assegurar que as concentrações em função do tempo observadas seguem as previsões da lei de velocidade integrada encontrada pelo método da velocidade inicial.

4. Método do isolamento. Neste caso, fazemos a concentração inicial do reagente A muito menor que as concentrações de todas as outras espécies: $[B]_0 \gg [A]_0$, $[C]_0 \gg [A]_0$ etc. Assim, podemos fazer $[A]_0 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ e todas as outras concentrações no mínimo $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Então, as concentrações de todos os reagentes exceto A serão praticamente constantes no tempo. A lei de velocidade (16.48) se transforma em

$$r = k[A]^\alpha [B]_0^\beta \cdots [L]_0^\lambda = j[A]^\alpha \quad \text{em que } j \equiv k[B]_0^\beta \cdots [L]_0^\lambda \quad (16.52)$$

em que j é praticamente constante. A reação tem a pseudo ordem α nessas condições. Analisamos a seguir os dados do experimento usando o método 1 ou 2 para encontrar α . Para determinar β , podemos fazer $[B]_0 \ll [A]_0$, $[B]_0 \ll [C]_0$, ... e proceder como fizemos na determinação de α . Alternativamente, podemos manter $[A]_0$ constante em um valor muito menor que todas as outras concentrações, mas variamos $[B]_0$ até um novo valor $[B]_0'$. Com somente $[B]_0$ tendo variado, calculamos a constante de velocidade aparente j' que corresponde a $[B]_0'$; a Eq. (16.52) dá $j/j' = ([B]_0/[B]_0')^\beta$, de modo que o valor de β pode ser determinado a partir de j e j' .

Muitos livros sugerem que a ordem global pode ser obtida por tentativa e erro, conforme vemos a seguir. Se a lei de velocidade é $r = k[A]^n$, representamos graficamente $\ln [A]$ em função de t , $[A]^{-1}$ em função de t e $[A]^{-2}$ em função de t , e obtemos uma linha reta para uma dessas representações de acordo se $n = 1, 2$ ou 3 , respectivamente [veja as Eqs. (16.13), (16.16) e (16.24)]. Este método é perigoso de usar, pois é frequentemente difícil decidir qual dessas representações gráficas é mais aproximadamente linear. (Veja Probl. 16.30.) Assim, a ordem errada pode ser obtida, especialmente se a reação não for acompanhada até próximo do fim; veja Fig. 16.7. Além disso, se a ordem é $\frac{3}{2}$, não é difícil concluir erroneamente que $n = 1$ ou $n = 2$.

Uma vez que a ordem em relação a cada uma das espécies tenha sido obtida por um dos métodos vistos anteriormente, a constante de velocidade k é determinada a partir do coeficiente angular de um gráfico apropriado. Por exemplo, se a lei de velocidade foi encontrada como $r = k[A]$, a Eq. (16.13) mostra que um gráfico de $\ln [A]$ em função de t dá uma linha reta de coeficiente angular $-k_A$. Se $r = k[A][B]$, a Eq. (16.22) mostra que um gráfico de $\ln ([B]/[A])$ em função de t dá uma linha reta de coeficiente angular $k(a[B]_0 - b[A]_0)$. A reta que melhor se ajusta pode ser obtida através do método de mínimos quadrados (Probl. 6.60). Um tratamento adequado por mínimos quadrados quando as variáveis foram variadas para fornecer uma equação linear requer o uso de pesos estatísticos (algo que os químicos frequentemente não fazem); veja a Seção 3.6 de R. J. Cvetanovic *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **83**, 50 (1979), que é uma excelente referência no tratamento de dados cinéticos.

Em vez de considerar o coeficiente angular de um gráfico linear em que não se usaram pesos estatísticos, um valor mais exato de k pode ser determinado empregando-se a ferramenta Solver da planilha eletrônica Excel para variar k de modo a minimizar os desvios entre os valores calculados e experimentais de $[A]$.

EXEMPLO 16.3 Determinação de k

Determine a constante de velocidade para a reação de dimerização $2A \rightarrow A_2$ do Exemplo 16.2.

Foi encontrado que esta reação é de segunda ordem. A partir de (16.16), uma representação gráfica de $1/[A]$ em função de t será linear com coeficiente angular k_A , em que $k_A \equiv ak = 2k$. A Fig. 16.8 mostra a representação gráfica de $1/[A]$ em função de t (em que $[A]$ foi convertida em mol/L). O coeficiente angular do ajuste por mínimos quadrados é $0,12, \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} = 0,0021, \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2k$ e $k = 0,0010, \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para determinar k mais exatamente, construímos uma planilha eletrônica com os valores experimentais de $[A]$ na coluna A e os valores de t na coluna B. Designamos uma célula para k_A e entramos com um valor inicial para esta grandeza. (Um bom valor

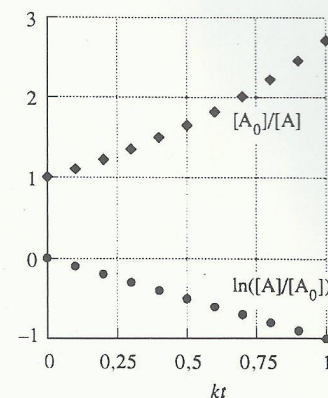


Figura 16.7

Representações gráficas de $\ln [A]$ e $1/[A]$ em função do tempo para uma reação de primeira ordem com constante de velocidade k . Observe que o gráfico de $1/[A]$ em função de t é aproximadamente linear para pequenos valores de t , o que pode levar a se concluir erroneamente que a reação é de segunda ordem. A partir de (16.14) temos $[A]_0/[A] = e^{kt} \approx 1 + kt$ para pequenos valores de t [Eq. (8.37)].

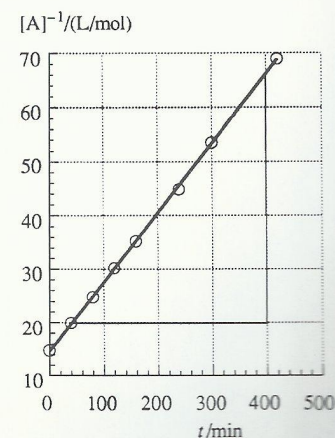


Figura 16.8

Representação gráfica de $1/[A]$ em função de t utilizada para determinar uma constante de velocidade de uma reação de segunda ordem. O coeficiente angular é $(66 - 20) (\text{L/mol}) \div (400 - 43) \text{ min} = 0,12, \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

inicial seria obtido a partir do coeficiente angular do gráfico linear, mas o valor inicial 0 também é adequado neste caso.) A fórmula $[A]_0/(1 + k_A t[A]_0)$ [Eq. (16.17)] para $[A]$ é escrita na coluna C. Os quadrados das diferenças entre os valores correspondentes das colunas A e C são calculados na coluna D. A ferramenta Solver é empregada para minimizar o somatório dos valores da coluna D variando-se k_A (sujeito à restrição $k_A \geq 0$). O resultado é $0,128_1 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Probl. 16.37b) com a soma dos quadrados dos desvios sendo igual a $0,238 \text{ mol}^2/\text{L}^2$ comparado com $0,295 \text{ mol}^2/\text{L}^2$ para o valor $0,128_9$ da representação linear.

Exercício

Considere os dados da reação ArSO_2H no exercício do Exemplo 16.2 para determinar k para esta reação. (Resposta: $0,00076 \text{ L/mol-s}$ a partir de um gráfico linear; $0,00072 \text{ L/mol-s}$ a partir da minimização dos quadrados dos desvios da concentração.)

O procedimento de usar a lei de velocidade integrada para calcular os valores k a partir de pares de observações sucessivas (ou a partir das condições iniciais e de cada observação) e posterior promediação desses valores de k conduz a resultados muito inexatos, e é melhor evitá-lo; veja *Moore e Pearson*, p. 69; *Bamford e Tipper*, vol. 1, pp. 362-365.

16.5 LEIS DE VELOCIDADE E CONSTANTES DE EQUILÍBRIO PARA REAÇÕES ELEMENTARES

Os exemplos na Eq. (16.6) mostram que as ordens na lei de velocidade de uma reação global frequentemente diferem dos coeficientes estequiométricos. Uma reação global ocorre como uma série de etapas elementares; essas etapas constituem o **mecanismo** da reação. Agora consideramos a lei de velocidade para uma reação elementar. A Seção 16.6 mostra como a lei de velocidade para uma reação global é obtida a partir do seu mecanismo.

O número de moléculas que reagem em uma etapa elementar é a **molecularidade** da reação elementar. A molecularidade é definida somente para reações elementares e não deve ser considerada para descrever reações globais que consistem em mais que uma etapa elementar. A reação elementar $A \rightarrow \text{produtos}$ é **unimolecular**. As reações elementares $A + B \rightarrow \text{produtos}$ e $2A \rightarrow \text{produtos}$ são **bimoleculares**. As reações elementares $A + B + C \rightarrow \text{produtos}$, $2A + B \rightarrow \text{produtos}$ e $3A \rightarrow \text{produtos}$ são **trimoleculares** (ou **termoleculares**). Não existe nenhuma reação elementar conhecida que envolva mais que três moléculas, pois a probabilidade da colisão simultânea de mais que três moléculas é quase desprezível. A maioria das reações elementares é unimolecular ou bimolecular. Reações trimoleculares são raras devido à pequena probabilidade da colisão de três corpos.

Considere uma reação elementar bimolecular $A + B \rightarrow \text{produtos}$, na qual A e B podem ser moléculas iguais ou diferentes. Embora nem todas as colisões entre A e B formem produtos, a velocidade da reação $r = J/V$ em (16.3) será proporcional a Z_{AB} , a frequência de colisões entre A e B por unidade de volume. As Eqs. (14.63) e (14.64) mostram que em um gás ideal, Z_{AB} é proporcional a $(n_A/V)(n_B/V)$, em que $n_A/V \equiv [A]$ é a concentração molar de A. Portanto, r para uma reação bimolecular elementar em um gás ideal será proporcional a $[A][B]$; $r = k[A][B]$, na qual k é a constante de proporcionalidade. Semelhantemente, para uma reação trimolecular elementar em um gás ideal, a velocidade de reação será proporcional à frequência de colisão de três corpos por unidade de volume e, portanto, será proporcional a $[A][B][C]$; veja a Seção 22.1.

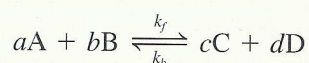
Para a reação unimolecular em um gás ideal $B \rightarrow \text{produtos}$, existe uma probabilidade constante por unidade de tempo de que uma determinada molécula B qualquer se decomponha ou isomerize formando produtos. Portanto, o número de moléculas reagindo na unidade de tempo é proporcional ao número de moléculas de B, N_B , presentes e a velocidade de reação $r = J/V$ é proporcional a N_B/V ; logo, a $[B]$, temos $r = k[B]$. Um tratamento mais completo de reações unimoleculares é dado na Seção 16.11.

Considerações semelhantes se aplicam a reações em uma solução ideal ou diluída idealmente.

Em resumo, em um sistema ideal, a lei de velocidade para a reação elementar $aA + bB \rightarrow$ produtos é $r = k[A]^a[B]^b$, nos quais $a + b$ é 1, 2 ou 3. Para uma reação elementar, as ordens em uma lei de velocidade são iguais aos coeficientes dos reagentes. Não despreze a palavra *elementar* nesta sentença.

A lei de velocidade para reações elementares em sistemas não ideais é discutida na Seção 16.10. Dados de cinética de reação não são geralmente suficientemente exatos para causar preocupações a respeito de desvios da idealidade, exceto para reações iônicas.

Vamos estudar agora a relação entre a constante de equilíbrio para uma reação elementar reversível e as constantes de velocidade para as reações direta e inversa. Considere a reação *elementar* reversível



em um sistema ideal. As leis de velocidade para as reações elementares direta (f) e inversa (b) são $r_f = k_f[A]^a[B]^b$ e $r_b = k_b[C]^c[D]^d$. No equilíbrio, essas velocidades opostas são iguais: $r_{f,eq} = r_{b,eq}$, ou

$$k_f([A]_{eq})^a([B]_{eq})^b = k_b([C]_{eq})^c([D]_{eq})^d \quad \text{e} \quad \frac{k_f}{k_b} = \frac{([C]_{eq})^c([D]_{eq})^d}{([A]_{eq})^a([B]_{eq})^b}$$

Mas o termo no lado direito dessa última equação é a constante de equilíbrio da reação na escala de concentração, K_c . Portanto,

$$K_c = k_f/k_b \quad \text{reação elementar em um sistema ideal} \quad (16.53)^*$$

Se $k_f \gg k_b$, então $K_c \gg 1$ e a posição do equilíbrio favorece os produtos. A relação entre k_f , k_b e K_c para uma reação composta é discutida na Seção 16.9.

Para uma reação em solução na qual o solvente é um reagente ou um produto, a constante de equilíbrio K_c em (16.53) difere do K_c usado na termodinâmica. Na termodinâmica, é empregada a escala de fração molar (em vez da escala de concentração) para o solvente; para reações em uma solução diluída idealmente, o solvente geralmente é omitido do K_c termodinâmico, pois sua fração molar é aproximadamente 1. Portanto, se ν_A é o número estequiométrico do solvente A na reação elementar, então $K_{c,cin} = K_{c,td}[A]^{\nu_A}$, em que $K_{c,td}$ é o K_c termodinâmico e $K_{c,cin}$ é o K_c cinético, como em Eq. (16.53). Se as ordens de reação em relação ao solvente não são conhecidas, o solvente é omitido das leis de velocidade direta e inversa e $K_{c,cin} = K_{c,td}$.

16.6 MECANISMO DE REAÇÕES

A lei de velocidade observada experimentalmente fornece informações sobre o mecanismo de uma reação, pois qualquer mecanismo proposto tem que fornecer a lei de velocidade observada experimentalmente. Geralmente uma dedução exata da lei de velocidade a partir das equações diferenciais das velocidades de um mecanismo em várias etapas não é possível devido às dificuldades matemáticas em tratar um sistema de várias equações diferenciais interrelacionadas. Portanto, geralmente se faz uma aproximação. Basicamente existem dois métodos de aproximação: a aproximação da etapa determinante da velocidade e a aproximação do estado estacionário.

Aproximação da Etapa Determinante da Velocidade

Na **aproximação da etapa determinante da velocidade** (também chamada de **aproximação da etapa limitante da velocidade** ou **aproximação de equilíbrio**), admite-se que o mecanismo de reação consiste em uma ou mais reações reversíveis que permanecem próximas do equilíbrio durante a maior parte da reação, seguidas por uma etapa relativamente lenta determinante da velocidade que, por sua vez, é seguida por uma ou mais reações rápidas. Em casos especiais pode ser que não existam etapas em equilíbrio antes da etapa determinante da velocidade ou reações rápidas depois da etapa determinante da velocidade.

Como exemplo, considere o seguinte mecanismo constituído de reações (elementares) unimoleculares



nas quais se admite que a etapa 2 ($B \rightleftharpoons C$) é a etapa determinante da velocidade. Para esta suposição ser válida, temos que ter $k_{-1} \gg k_2$. A velocidade lenta de $B \rightarrow C$ comparada com $B \rightarrow A$ assegura que a maioria das moléculas de B retornam para A em vez de irem para C, dessa maneira assegurando que a etapa 1 ($A \rightleftharpoons B$) permanece próxima do equilíbrio. Além disso, temos que ter $k_3 \gg k_2$ e $k_3 \gg k_{-2}$, para assegurar que a etapa 2 atue como um “gargalo” e que o produto D seja formado rapidamente a partir de C. A velocidade global é então controlada pela etapa determinante da velocidade $B \rightarrow C$. (Observe que como $k_3 \gg k_{-2}$, a etapa limitante da velocidade não está em equilíbrio.) Uma vez que estamos examinando a velocidade da reação direta $A \rightarrow D$, admitimos além disso que $k_2[B] \gg k_{-2}[C]$. Durante os primeiros momentos da reação, a concentração de C será baixa comparada com B e esta condição será mantida. Assim, desprezamos a reação inversa para a etapa 2. Uma vez que a etapa controladora da velocidade é considerada como essencialmente irreversível, é irrelevante saber se as etapas rápidas depois da etapa limitante da velocidade são reversíveis ou não. A lei de velocidade observada experimentalmente dependerá somente da natureza dos equilíbrios que precedem a etapa determinante da velocidade e desta própria etapa. Veja o Exemplo 16.4.

A magnitude relativa de k_1 comparada com k_2 é irrelevante para a validade da aproximação da etapa limitante da velocidade. Logo, a constante de velocidade k_2 da etapa determinante da velocidade pode ser maior que k_1 . Entretanto, a velocidade $r_2 = k_2[B]$ da etapa determinante da velocidade tem que ser muito menor que a velocidade $r_1 = k_1[A]$ da primeira etapa. Isto segue de $k_2 \ll k_{-1}$ e $k_1/k_{-1} \approx [B]/[A]$ (as condições para que a etapa 1 esteja próxima do equilíbrio).

Para a reação global inversa, a etapa determinante da velocidade é a inversa da etapa determinante da reação global direta. Por exemplo, para a inversa de (16.54), a etapa determinante da velocidade é $C \rightarrow B$. Segue-se das desigualdades anteriores que $k_{-2} \ll k_3$ (o que assegura que a etapa $D \rightleftharpoons C$ está em equilíbrio) e $k_{-1} \gg k_2$ (o que garante que $B \rightarrow A$ é rápida).

EXEMPLO 16.4 A aproximação da etapa determinante da velocidade

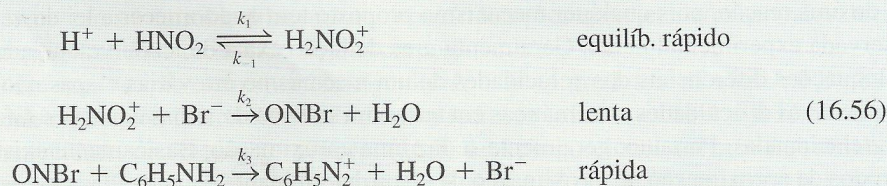
Observa-se que a lei de velocidade para a reação aquosa



catalisada por Br^- , é

$$r = k[H^+][HNO_2][Br^-] \quad (16.55)$$

Um mecanismo proposto é



Obtenha a lei de velocidade para esse mecanismo e relacione a constante de velocidade k observada em (16.55) com as constantes de velocidade no mecanismo considerado em (16.56).

A segunda etapa em (16.56) é a determinante da velocidade. Como a etapa 3 é muito mais rápida que a etapa 2, podemos considerar $d[C_6H_5N_2^+]/dt$ como igual à velocidade de formação do ONBr na etapa 2. Portanto, a velocidade de reação é

$$r = k_2[H_2NO_2^+][Br^-] \quad (16.57)$$

(Como a etapa 2 é uma reação *elementar*, sua lei de velocidade é determinada por sua estequiometria, conforme observado na Seção 16.5.) A espécie $H_2NO_2^+$ em (16.57) é um intermediário de reação e queremos expressar r em termos dos reagentes e dos pro-

duto. Como a etapa 1 está próxima do equilíbrio, as velocidades direta e inversa dessa reação são aproximadamente iguais:

$$\begin{aligned}r_1 &= r_{-1} \\k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2] &= k_{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+] \\[\text{H}_2\text{NO}_2^+] &= (k_1/k_{-1})[\text{H}^+][\text{HNO}_2]\end{aligned}$$

A substituição em (16.57) dá

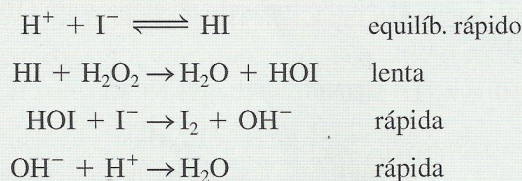
$$r = (k_1 k_2 / k_{-1}) [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

em concordância com (16.55). Temos $k = k_1 k_2 / k_{-1} = K_{c,1} k_2$ [Eq. (16.53)]. As constantes de velocidade observadas contêm a constante de equilíbrio da etapa 1 e as constantes de velocidade para a etapa 2, determinante da velocidade. A lei de velocidade não contém o reagente $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, que aparece na etapa rápida depois da etapa determinante da velocidade.

Observe a partir de Eq. (16.57) que a velocidade da reação global é igual à velocidade da etapa determinante da velocidade. Isto é verdade, em geral, desde que o número estequiométrico da etapa determinante da velocidade seja igual a 1, de modo que a reação global ocorre uma vez para cada vez que ocorre a etapa determinante da velocidade.

Exercício

Para a reação $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa ácida, a lei de velocidade (7) em (16.6) indica que a reação avança através de dois mecanismos simultâneos. Admita que um mecanismo é



Verifique que esse mecanismo fornece a reação global correta. Determine a lei de velocidade prevista pelo mecanismo. (Resposta: $r = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{I}^-]$.)

A aproximação do estado estacionário

Mecanismos de reações em várias etapas geralmente envolvem uma ou mais de uma espécie intermediária que não aparece na região global. Por exemplo, a espécie postulada H_2NO_2^+ no mecanismo (16.56) é um intermediário de reação. Frequentemente, esses intermediários são muito reativos e, portanto, não existem em uma quantidade significativa durante a reação; isto é, $[\text{I}] \ll [\text{R}]$ e $[\text{I}] \ll [\text{P}]$ durante a maior parte da reação, na qual I é um intermediário e R e P são reagentes e produtos. Oscilações na concentração de uma espécie durante uma reação são raras, de modo que podemos admitir que $[\text{I}]$ começará em 0, aumentará até um máximo, $[\text{I}]_{\text{máx}}$, e depois diminuirá até 0. Se $[\text{I}]$ permanece pequena durante a reação, $[\text{I}]_{\text{máx}}$ será pequena comparada com $[\text{R}]_{\text{máx}}$ e $[\text{P}]_{\text{máx}}$ e as curvas de $[\text{R}]$, $[\text{I}]$ e $[\text{P}]$ em função de t serão parecidas com aquelas da Fig. 16.3a, nas quais o reagente R é A, o intermediário I é B e o produto P é C. Observe que, exceto para um período inicial do tempo (denominado *período de indução*), quando B está aumentando rapidamente, o coeficiente angular da curva B é muito menor que os coeficientes angulares das curvas A e C. Na notação R, I, P, temos que $d[\text{I}]/dt \ll d[\text{R}]/dt$ e $d[\text{I}]/dt \ll d[\text{P}]/dt$.

Portanto, frequentemente é uma boa aproximação considerar $d[\text{I}]/dt = 0$ para cada intermediário da reação. Esta é a **aproximação do estado estacionário** (ou **estado permanente**). A aproximação do estado estacionário admite que (depois do período de indução) a velocidade de formação de um intermediário de reação é praticamente igual à sua velocidade de desaparecimento, de modo que sua concentração se mantém aproximadamente constante, caracterizando o estado estacionário.

EXEMPLO 16.5 A aproximação do estado estacionário

Aplice a aproximação do estado estacionário ao mecanismo (16.56), abandonando as suposições de que as etapas 1 e -1 estão próximas do equilíbrio e que a etapa 2 é lenta.

Temos

$$r = d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]/dt = k_3[\text{ONBr}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

Os intermediários são ONBr e H_2NO_2^+ . Para eliminar o intermediário ONBr da expressão da velocidade, aplicamos a aproximação do estado estacionário $d[\text{ONBr}]/dt = 0$. A espécie ONBr é formada na etapa elementar 2 com uma velocidade dada por

$$(d[\text{ONBr}]/dt)_2 = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

e é consumida na etapa 3 com uma velocidade dada por

$$(d[\text{ONBr}]/dt)_3 = -k_3[\text{ONBr}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

A velocidade líquida da variação de [ONBr] é igual a $(d[\text{ONBr}]/dt)_2 + (d[\text{ONBr}]/dt)_3$, de modo que

$$d[\text{ONBr}]/dt = 0 = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] - k_3[\text{ONBr}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

$$[\text{ONBr}] = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]/k_3[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

A substituição dessa expressão para [ONBr] na equação anterior para r dá

$$r = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] \quad (16.58)$$

Para eliminar o intermediário H_2NO_2^+ de r , usamos a aproximação do estado estacionário $d[\text{H}_2\text{NO}_2^+]/dt = 0$. Como H_2NO_2^+ é formado na etapa 1 em (16.56) e consumido nas etapas -1 e 2, temos

$$d[\text{H}_2\text{NO}_2^+]/dt = 0 = k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2] - k_{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+] - k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = \frac{k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{Br}^-]}$$

A substituição em (16.58) dá

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]}{k_{-1} + k_2[\text{Br}^-]} \quad (16.59)$$

que é a lei de velocidade prevista pela aproximação do estado estacionário. Para obter concordância com a lei de velocidade observada experimentalmente (16.55), é necessário, além disso, admitir que $k_{-1} \gg k_2[\text{Br}^-]$; neste caso, (16.59) se reduz a (16.55). A suposição de que $k_{-1} \gg k_2[\text{Br}^-]$ significa que a velocidade de inversão do H_2NO_2^+ , $k_{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+]$, de volta para H^+ e HNO_2 , é muito maior que a velocidade de reação do H_2NO_2^+ com o Br^- , $k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$. Esta é a condição para que as etapas 1 e -1 de (16.56) estejam próximas do equilíbrio, como na aproximação da etapa determinante da velocidade.

Exercício

Aplice a aproximação do estado estacionário ao mecanismo da reação $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, dado no exercício anterior, para determinar a lei de velocidade prevista. (Resposta: $r = k_1 k_2 [\text{H}^+][\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2]/(k_{-1} + k_2[\text{H}_2\text{O}_2])$.)

Em resumo, para aplicar a aproximação da etapa determinante da velocidade: (a) considere a velocidade de reação r como sendo igual à velocidade da etapa determinante da velocidade (em inglês, *rate-determining step*, rds) dividida pelo número estequiométrico s_{rds} da etapa determinante da velocidade, se $s_{\text{rds}} \neq 1$; (b) elimine as concentrações de quaisquer intermediários de reação que apareçam na expressão da velocidade obtida em (a) usando ex-

pressões da constante de equilíbrio para os equilíbrios que precedem a etapa determinante da velocidade.

Para aplicar a aproximação do estado estacionário: (a) considere a velocidade de reação r como sendo igual à velocidade de formação de um produto na última etapa do mecanismo; (b) elimine as concentrações de quaisquer intermediários de reação que apareçam na expressão da velocidade obtida em (a) empregando $d[I]/dt = 0$ para encontrar a concentração de cada intermediário I; (c) se a etapa (b) introduz concentrações de outros intermediários, aplique $d[I]/dt = 0$ a esses intermediários para eliminar suas concentrações.

A aproximação do estado estacionário geralmente dá leis de velocidade mais complicadas que a aproximação da etapa determinante da velocidade. Em uma dada reação, uma ou outra ou nenhuma dessas aproximações pode ser válida. As condições de validade de cada uma das aproximações foram analisadas por Noyes (R. M. Noyes, em *Bemasconi*, pt. I, cap. V).

Programas de computador que integram numericamente com exatidão as equações diferenciais de um mecanismo com várias etapas mostraram que a aproximação do estado estacionário, que é muito usada, algumas vezes pode levar a erros significativos. [Veja L. A. Farrow e D. Edelson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 787 (1974); T. Turányi *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **97**, 163 (1993).]

Da Lei de Velocidade até o Mecanismo

Ao longo desta seção, consideramos como, partindo de um determinado mecanismo para uma reação, deduzimos a lei de velocidade devido a este mecanismo. Vamos agora estudar o processo inverso, quer dizer, como, partindo da lei de velocidade observada experimentalmente, visualizamos possíveis mecanismos que são consistentes com esta lei de velocidade.

As regras vistas a seguir ajudam a encontrar mecanismos que se ajustam a uma lei de velocidade observada experimentalmente. [Veja também J. O. Edwards, E. F. Greene, e J. Ross, *J. Chem. Educ.*, **45**, 381 (1968); H. Taube, *ibid.*, **36**, 451 (1959); J. P. Birk, *ibid.*, **47**, 805 (1970); J. F. Bunnett, em *Bernasconi*, pt. I, Seção 3.5.] As regras de 1 a 3 se aplicam somente quando a aproximação da etapa determinante da velocidade é válida.

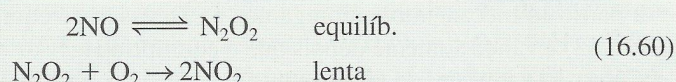
- 1a. Se a lei de velocidade é $r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \dots [L]^{\lambda}$, em que $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ são inteiros positivos, a composição total dos reagentes na etapa determinante da velocidade é $\alpha A + \beta B + \dots + \lambda L$. A especificação da "composição total" dos reagentes na etapa determinante da velocidade significa a especificação do número total de átomos de cada tipo de reagente e da carga total sobre os reagentes. Entretanto, a espécie real que reage na etapa determinante da velocidade não pode ser deduzida a partir da lei de velocidade.

EXEMPLO 16.6 Proposição de um mecanismo

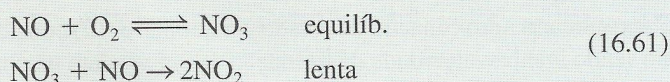
Observou-se que a reação em fase gasosa $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ tem a lei de velocidade $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$. Proponha um mecanismo para essa reação que tenha uma etapa determinante da velocidade e que leve a essa lei de velocidade.

Para a lei de velocidade observada experimentalmente, $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$, a regra 1a com $A = \text{NO}$, $\alpha = 2$, $B = \text{O}_2$, $\beta = 1$ dá a composição total para os reagentes na etapa determinante da velocidade como $2\text{NO} + \text{O}_2$, que é igual a N_2O_4 . Qualquer mecanismo cuja etapa determinante da velocidade tenha a composição total dos reagentes igual a N_2O_4 fornecerá a lei de velocidade correta. Algumas possíveis etapas determinantes da velocidade com a composição total dos reagentes igual a N_2O_4 são (a) $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{produtos}$; (b) $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{produtos}$; (c) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{produtos}$; e (d) $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{produtos}$.

A reação (a) contém o intermediário N_2O_2 , de modo que em um mecanismo com (a) como sua etapa determinante da velocidade, esta etapa tem que ser precedida por uma outra que produz N_2O_2 . Um mecanismo plausível com a etapa determinante da velocidade (a) é



Um mecanismo com (b) como sua etapa determinante da velocidade é



Um terceiro mecanismo possível é a reação trimolecular em uma etapa



que tem (c) como sua etapa determinante da velocidade.

Cada um dos mecanismos (16.60), (16.61) e (16.62) fornece a estequiometria global correta $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, e cada um tem N_2O_4 como a composição total dos reagentes na etapa determinante da velocidade. O leitor pode verificar (Probl. 16.55) que cada um dos mecanismos conduz à lei de velocidade $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$. Qual desses mecanismos é o correto não conhecido.

- 1b. Se a lei de velocidade é $r = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots [\text{L}]^\lambda [\text{M}]^\mu [\text{N}]^\nu \dots [\text{R}]^\rho$, na qual $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mu, \nu, \dots, \rho$ são inteiros positivos, a composição total dos reagentes na etapa determinante da velocidade é $\alpha\text{A} + \beta\text{B} + \dots + \lambda\text{L} - \mu\text{M} - \nu\text{N} - \dots - \rho\text{R}$. Além disso, as espécies $\mu\text{M}, \nu\text{N}, \dots, \rho\text{R}$ aparecem como produtos nos equilíbrios que precedem a etapa determinante da velocidade, e essas espécies não participam da etapa determinante da velocidade.

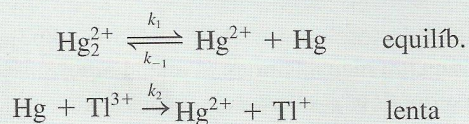
EXEMPLO 16.7 Proposição de um mecanismo

A reação $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + \text{Ti}^+$ em solução aquosa tem a lei de velocidade

$$r = k \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \quad (16.63)$$

(a) Proponha um mecanismo consistente com essa lei de velocidade. (b) A velocidade desta reação é infinita no início da reação, quando $[\text{Hg}^{2+}] = 0$?

(a) De acordo com a regra 1b, os reagentes na etapa determinante da velocidade têm composição total $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Ti}^{3+} - \text{Hg}^{2+}$, que é igual a HgTi^{3+} ; além disso, a espécie Hg^{2+} não é um reagente na etapa determinante da velocidade, mas sim um produto em um equilíbrio que precede a etapa determinante da velocidade. Um mecanismo possível (veja também o Probl. 16.51) é



A segunda etapa é limitante da velocidade, de modo que $r = k_2[\text{Hg}][\text{Ti}^{3+}]$. Para eliminar o intermediário da reação Hg, igualamos as velocidades direta e inversa da etapa 1, que está quase em equilíbrio. Temos $r_1 = r_{-1}$, de modo que

$$k_1[\text{Hg}_2^{2+}] = k_{-1}[\text{Hg}^{2+}][\text{Hg}] \quad \text{e} \quad [\text{Hg}] = \frac{k_1[\text{Hg}_2^{2+}]}{k_{-1}[\text{Hg}^{2+}]}$$

Portanto, $r = k_1 k_2 [\text{Ti}^{3+}][\text{Hg}_2^{2+}] / k_{-1}[\text{Hg}^{2+}]$, em concordância com (16.63).

(b) Um aspecto aparentemente confuso a respeito da lei de velocidade (16.63) é que ela parece prever $r = \infty$ no início da reação, quando a concentração do produto Hg^{2+} é zero. Na realidade, a Eq. (16.63) não é válida no início da reação. Na dedução de (16.63) a partir do mecanismo, empregamos a expressão de equilíbrio para a etapa 1. Logo, (16.63) é válida somente depois que o equilíbrio $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ foi alcançado. Como esse equilíbrio é rapidamente estabelecido em comparação com a segunda etapa

determinante da velocidade, qualquer desvio da velocidade em relação a (16.63) durante os primeiros instantes da reação não tem nenhuma influência significativa sobre a cinética observada experimentalmente.

2. Se, como geralmente é verdade, a ordem em relação ao solvente (S) é desconhecida, a composição total dos reagentes na etapa determinante da velocidade é $\alpha A + \beta B + \dots + \lambda L - \mu M - \nu N \dots - \rho R + xS$, na qual a lei de velocidade é como na regra 1b, e x pode ser igual a 0, ± 1 , ± 2 , ...

Por exemplo, a reação $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa tem a lei de velocidade $r = k[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}^-][\text{H}^+]$, na qual a ordem em relação a H_2O é desconhecida. A composição total dos reagentes na etapa determinante da velocidade é então $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{I}^- + \text{H}^+ + x\text{H}_2\text{O} = \text{AsIH}_{4+2x}\text{O}_{4+x}$. Qualquer valor de x menor que -2 daria um número negativo de átomos de H, de modo que $x \geq -2$ e os reagentes na etapa determinante da velocidade têm um átomo de As, um átomo de I, no mínimo dois átomos de O e possivelmente alguns átomos de H.

3. Se a lei de velocidade tem o termo $[\text{B}]^{1/2}$, o mecanismo provavelmente envolve o desdobramento de uma molécula B em duas espécies antes da etapa determinante da velocidade.

Ordens semi-inteiras frequentemente ocorrem nas reações em cadeia (Seção 16.13). A aproximação da etapa determinante da velocidade geralmente não é aplicável para as reações em cadeia, ainda que as ordens semi-inteiras resultem do desdobramento de uma molécula, normalmente na primeira etapa da reação em cadeia.

4. A lei de velocidade com uma soma de termos no denominador indica um mecanismo com um ou mais intermediários, aos quais se podem aplicar a aproximação do estado estacionário (em vez da etapa determinante da velocidade). Um exemplo é (16.59).
5. Reações elementares são geralmente unimoleculares ou bimoleculares, raramente trimoleculares, e nunca de molecularidade maior que 3.

Existem geralmente uns poucos mecanismos plausíveis que são compatíveis com uma determinada lei de velocidade observada. A evidência que confirma o mecanismo proposto pode ser obtida detectando-se o(s) intermediário(s) postulado(s) da reação. Se os intermediários são relativamente estáveis, a velocidade da reação pode ser drasticamente retardada por resfriamento ou diluição e a mistura reacional pode ser analisada quimicamente para se detectar os supostos intermediários. Por exemplo, o resfriamento rápido de uma chama de um bico de bunsen seguido pela análise química mostra a presença de CH_2O e peróxidos, indicando que essas espécies são intermediárias na combustão de hidrocarbonetos.

Normalmente, os intermediários são muito instáveis para serem isolados. Entretanto, esses intermediários podem ser detectados espectroscopicamente. Assim, mostrou-se que certas bandas no espectro de emissão de uma chama de H_2-O_2 são devidas a radicais OH. O espectro de absorção da espécie intermediária NO_3 (azul) na decomposição do N_2O_5 [Eq. (16.8)] foi observada em estudos por ondas de choque.

Muitos intermediários em fase gasosa (por exemplo, OH, CH_2 , CH_3 , H, O, C_6H_5) têm sido detectados fazendo-se com que parte da mistura reacional escoe para dentro de espectrômetro de massa. Espécies com elétrons desemparelhados (radicais livres) podem ser detectadas por espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (Seção 20.13). Frequentemente, radicais são "capturados" condensando-se uma mistura do radical e de um gás inerte sobre uma superfície fria. *Encontrou-se que a maioria das reações em fase gasosa é composta e envolve radicais como intermediários.*

A evidência de um intermediário de reação postulado pode ser frequentemente obtida vendo como a adição de uma espécie apropriadamente escolhida afeta a velocidade de reação e os produtos. Por exemplo, verifica-se que a hidrólise de determinados haletos de alquila, em uma mistura de solventes acetona-água, de acordo com $\text{RCI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, tem $r = k[\text{RCI}]$. O mecanismo proposto é a etapa determinante da velocidade $\text{RCI} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Cl}^-$, lenta, seguida pela etapa rápida $\text{R}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+$. A evidência para a existên-

cia do íon carbônio R^+ é o fato de que, na presença de N_3^- , a constante de velocidade e a lei de velocidade não são alteradas, mas quantidades substanciais de RN_3 são formadas. O N_3^- se combina com R^+ depois da dissociação do RCl (etapa determinante da velocidade) e não afeta a velocidade.

Espécies substituídas isotopicamente podem ajudar a esclarecer um mecanismo. Por exemplo, traçadores isotópicos mostram que em uma reação entre um álcool primário ou secundário e um ácido orgânico produzindo um éster e água, o oxigênio na molécula de água geralmente vem do ácido: $R'C(O)^{16}OH + R^{18}OH \rightarrow R'C(O)^{18}OR + H^{16}OH$. O mecanismo tem que envolver a quebra da ligação $C-OH$ do ácido.

A estereoquímica dos reagentes e produtos é uma pista importante para o mecanismo de reação. Por exemplo, a adição de Br_2 a um cicloalqueno forma um produto em que os dois átomos de Br estão em posição *trans*, um em relação ao outro. Isso indica que o Br_2 não se adiciona à ligação dupla em uma única reação elementar.

Se o mecanismo de uma reação foi determinado, o mecanismo da reação inversa é conhecido, pois a reação inversa tem que progredir por uma série de etapas que constituem exatamente o inverso do mecanismo da reação direta, desde que as condições de temperatura, solvente etc. não sejam alteradas. Isso tem que ser assim porque as leis de movimento das partículas são simétricas com relação à inversão do tempo (Seção 3.8). Assim, se o mecanismo da reação $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ é dado por $I_2 \rightleftharpoons 2I$, seguido por $2I + H_2 \rightarrow 2HI$, a decomposição do HI em H_2 e I_2 , na mesma temperatura, se dará através do mecanismo cuja primeira etapa é $2HI \rightarrow 2I + H_2$, seguida por $2I \rightleftharpoons I_2$.

Uma vez que o mecanismo de uma reação tenha sido determinado, é possível considerar os dados cinéticos para obter as constantes de velocidade de algumas etapas elementares do mecanismo. Em uma reação com uma etapa determinante da velocidade, a constante de velocidade k observada é geralmente o produto entre a constante de velocidade da etapa determinante da velocidade e as constantes de equilíbrio das etapas que precedem essa etapa. As constantes de equilíbrio para as reações em fase gasosa frequentemente podem ser encontradas a partir de dados termodinâmicos ou da mecânica estatística (Seção 21.8), o que permite que a constante de velocidade da etapa determinante da velocidade seja calculada. O conhecimento das constantes de velocidade de reações elementares permite que as várias teorias da velocidade de reação sejam testadas.

É conveniente manter algum ceticismo sobre os mecanismos propostos para as reações. Bodenstein, na década de 1890, encontrou que a reação $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ tem a lei de velocidade $r = k[H_2][I_2]$. Até 1967, a maioria das pessoas que trabalhava com cinética acreditava que o mecanismo era constituído por uma única etapa bimolecular $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. Em 1967, Sullivan apresentou forte evidência experimental de que o mecanismo envolve átomos de I e poderia consistir do equilíbrio rápido $I_2 \rightleftharpoons 2I$ seguido pela reação trimolecular determinante da velocidade $2I + H_2 \rightarrow 2HI$. (O leitor pode verificar que esse mecanismo conduz à lei de velocidade observada.) O trabalho de Sullivan convenceu a maioria das pessoas de que o mecanismo de uma etapa bimolecular estava errado. Entretanto, discussões teóricas posteriores dos dados de Sullivan fizeram com que alguns pesquisadores arguissem que esses dados não são inconsistentes com o mecanismo bimolecular. Assim, o mecanismo da reação H_2-I_2 ainda não está totalmente esclarecido. [Veja G. G. Hammes e B. Widom, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7621 (1974); R. M. Noyes, *ibid.*, **96**, 7623.]

Algumas compilações de mecanismos de reações propostos são apresentadas por Bamford e Tipper, vols. 4-25; M. V. Twigg (ed.), *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, vols. 1-, Plenum, 1983-; A. G. Sykes (ed.), *Advances in Inorganic and Bioinorganic Reaction Mechanisms*, vols. 1-, Academic, 1983-; A. C. Knappe e W. E. Watts (eds.), *Organic Reaction Mechanisms*, 1981-; Wiley, 1983-.

Vamos resumir as etapas usadas para investigar a cinética de uma reação. (a) Os reagentes e produtos são estabelecidos, de modo que a estequiometria global da reação é conhecida. (b) Observam-se as concentrações em função do tempo para várias experiências de cinética com concentrações iniciais diferentes. (c) Os dados de (b) são analisados para determinar-se a lei de velocidade. (d) São propostos mecanismos razoáveis consistentes com a lei de velocidade, e esses mecanismos são testados através, por exemplo, da tentativa em detectar-se intermediários de reação.

16.7 INTEGRAÇÃO COMPUTACIONAL DAS EQUAÇÕES DE VELOCIDADE

Mecanismos de reações podem ter muitas etapas e podem envolver muitas espécies, cada uma das quais pode aparecer em várias etapas. Portanto, é frequentemente impossível integrar analiticamente as equações de velocidade simultâneas de um mecanismo. Assim, a integração numérica das equações de velocidade é uma ferramenta importante na investigação de mecanismos complicados de reações. A integração numérica é muito utilizada na cinética das reações atmosféricas, das reações de combustão e nas etapas metabólicas bioquímicas.

Embora o emprego real da integração numérica seja para várias equações diferenciais simultâneas, iniciamos considerando um sistema com uma única equação. Admita que a reação $aA + bB \rightarrow$ produtos tenha a lei de velocidade $d[A]/dt = f([A], [B])$, onde f é uma função das concentrações. Usando a relação estequiométrica (16.19), podemos expressar $[B]$ em termos de $[A]$, o que nos permite expressar $d[A]/dt$ como função somente de $[A]$:

$$d[A]/dt = g([A]) \quad (16.64)$$

onde g é uma função conhecida. Em um intervalo de tempo muito curto Δt , a derivada $d[A]/dt$ pode ser substituída por $\Delta[A]/\Delta t$ para dar a aproximação

$$\Delta[A] = g([A]) \Delta t \quad (16.65)$$

Partindo dos valores conhecidos de $[A]_0$ e $[B]_0$ em $t = 0$, usamos (16.65) repetidamente para calcular sucessivamente as concentrações $[A]_1, [A]_2, [A]_3, \dots$ nos tempos $t_1 = \Delta t, t_2 = 2\Delta t, t_3 = 3\Delta t, \dots$ de acordo com

$$\begin{aligned} [A]_1 &= [A]_0 + g([A]_0) \Delta t, & [A]_2 &= [A]_1 + g([A]_1) \Delta t, \\ [A]_3 &= [A]_2 + g([A]_2) \Delta t, & \dots \end{aligned}$$

Essa aproximação, denominada **método de Euler**, é tão mais exata quanto menor é o valor de Δt , mas quanto menor o Δt , mais cálculos são necessários para integrar em um intervalo de tempo constante, de modo que o método de Euler é muito ineficiente. Para testar a exatidão do cálculo, repetimos o cálculo com Δt reduzido à metade e vemos se essa mudança altera significativamente a curva de $[A]$ em função de t . O método de Euler é facilmente implementado com o emprego de uma planilha eletrônica (Probl. 16.56). É possível se pensar que fazendo Δt suficientemente pequeno, seria permitido atingir uma exatidão ilimitada através do método de Euler, mas isto não é assim. Quanto menor o intervalo de integração, maior o número de cálculos que têm de ser feitos. Como os cálculos computacionais são feitos com um número máximo constante de algarismos significativos, cada vez que um cálculo é feito há um pequeno erro de arredondamento. Esses erros de arredondamento se acumulam, produzindo um erro de arredondamento acumulado significativo nos últimos pontos. Devido à ineficiência e aos erros de arredondamento, o método de Euler não é prático para ser aplicado em cinética.

Uma melhora substancial no método de Euler é o método de **Euler modificado** (ou método do **ponto médio**). O método de Euler usa a aproximação $[A]_{n+1} = [A]_n + d[A]/dt|_n \Delta t$, em que $d[A]/dt|_n = g([A]_n)$ é a derivada no ponto inicial do intervalo de tempo. Se substituíssemos a derivada inicial pela derivada no ponto médio de cada intervalo de tempo, conseguimos melhorar a estimativa de $\Delta[A]$ no intervalo. Seja $n + 1/2$ o ponto médio do n -ésimo intervalo. Como $[A]$ é desconhecido no ponto médio do intervalo, não podemos calcular $g([A]_{n+1/2})$ para determinar $d[A]/dt$ no ponto médio. Usamos, portanto, o método de Euler não modificado para estimar $[A]$ no ponto médio e aplicamos essa $[A]$ estimada e a lei de velocidade (16.64) para calcular $d[A]/dt$ no ponto médio. O cálculo de Euler da concentração do ponto médio é $[A]_{n+1/2} = [A]_n + g([A]_n) \Delta t/2$. A derivada calculada no ponto médio é dada por (16.64) como $g([A]_{n+1/2})$, onde g é uma função conhecida. As fórmulas do método de Euler modificado são, portanto,

$$[A]_{n+1} = [A]_n + g([A]_{n+1/2}) \Delta t, \quad \text{em que } [A]_{n+1/2} = [A]_n + g([A]_n) \Delta t/2$$

nas quais $n = 0, 1, 2, \dots$. A implementação do método de Euler modificado em uma planilha eletrônica é considerada no Probl. 16.58.

O método de Euler modificado é um exemplo de um método de Runge-Kutta de segunda ordem. Os métodos de **Runge-Kutta** usam a fórmula $[A]_{n+1} = [A]_n + \phi([A]_n) \Delta t$, nos quais a função ϕ é escolhida para fornecer uma estimativa do coeficiente angular típico no intervalo. Para um método de Runge-Kutta de k -ésima ordem, ϕ é escolhido de modo que se expandimos a função $[A]$ em uma série de Taylor em torno do valor $[A]_n$, a estimativa de Runge-Kutta de $[A]_{n+1}$ concorda com a estimativa da série de Taylor até termos da ordem $(\Delta t)^k$. Métodos de Runge-Kutta são muito aplicados para resolver equações diferenciais, uma vez que eles são geralmente exatos e eficientes computacionalmente. Para melhorar a eficiência dos métodos de Runge-Kutta, podemos usar uma fórmula para calcular o erro em cada ponto e ajustar o tamanho do intervalo naquele ponto, de modo que Δt é tão grande quanto é possível mantendo o erro dentro do valor máximo permitido prefixado. O termo *adaptável* denota o uso de um tamanho de intervalo variável.

Suponha agora que existam várias equações de velocidade simultâneas para integrar:

$$d[A]/dt = f([A], [B], \dots), \quad d[B]/dt = g([A], [B], \dots), \quad \dots$$

nas quais $f, g, \dots$ são funções conhecidas das concentrações no tempo t no sistema. Para empregar o método de Euler modificado (ponto médio) para determinar as concentrações no ponto $n + 1$ a partir das concentrações no ponto n , primeiro usamos a fórmula de Euler para calcular as concentrações no ponto médio como

$$\begin{aligned} [A]_{n+1/2} &= [A]_n + f([A]_n, [B]_n, \dots) \Delta t/2, \\ [B]_{n+1/2} &= [B]_n + g([A]_n, [B]_n, \dots) \Delta t/2, \quad \dots \end{aligned}$$

e então empregamos as concentrações estimadas no ponto médio para calcular as concentrações no ponto $n + 1$ como

$$\begin{aligned} [A]_{n+1} &= [A]_n + f([A]_{n+1/2}, [B]_{n+1/2}, \dots) \Delta t, \\ [B]_{n+1} &= [B]_n + g([A]_{n+1/2}, [B]_{n+1/2}, \dots) \Delta t, \quad \dots \end{aligned}$$

Equações de velocidade simultâneas frequentemente têm constantes de velocidade que diferem de várias ordens de grandeza uma da outra, de modo que a solução contém no mínimo um componente que varia muito mais rapidamente que os outros componentes. Matemáticos denominam esse tipo de sistema de equações diferenciais como um sistema *rígido*. Um sistema rígido requer um intervalo de tempo Δt extremamente pequeno de modo a ser apropriadamente integrado. Vários métodos foram propostos para tratar com sistemas rígidos. O método *Rosenbrock* é um método Runge-Kutta modificado que é muito aplicado para tratar com sistemas rígidos.

Algumas calculadoras gráficas da *Texas Instruments* podem resolver simultaneamente equações diferenciais usando um método de Runge-Kutta de terceira ordem adaptável. Algumas versões do programa Mathcad têm métodos Runge-Kutta e Rosenbrock para resolução de equações diferenciais.

Para mais detalhes sobre a solução de equações diferenciais usando computadores veja *Steinfeld, Francisco e Hase*, Seção 2.6; *W. H. Press et al., Numerical Recipes*, 3. ed., Cambridge, 2007 (www.nr.com); *Chapra e Canale*, caps. 25 e 26.

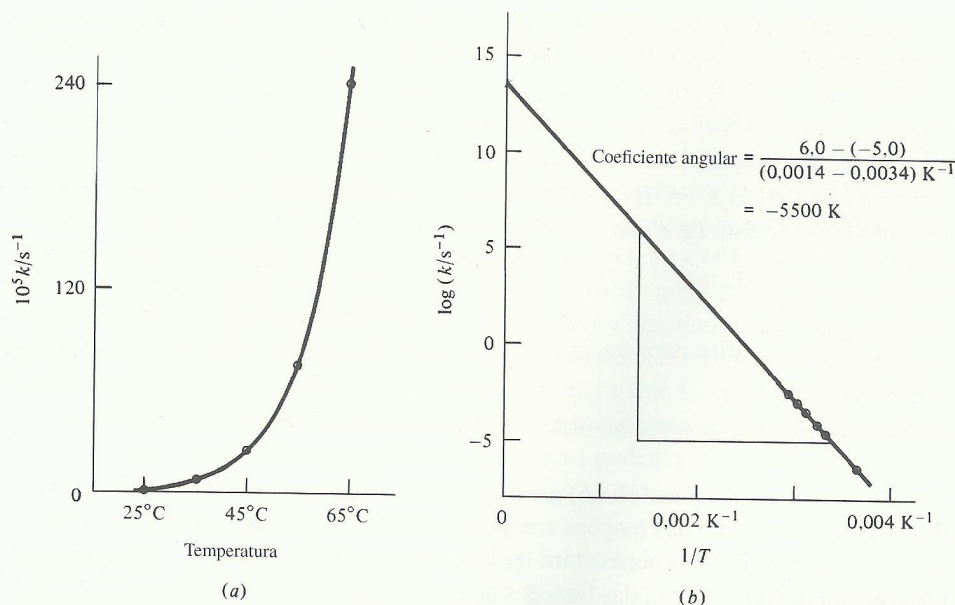
Programas de Computador para Resolução de Equações de Velocidade

Programas gratuitos para resolução simultânea de equações de velocidade em computadores pessoais incluem o programa CKS (*Chemical Kinetics Simulator*) (www.almaden.ibm.com/st/computational_science/ck/?cks) para Windows e Macintosh, e o programa Gepasi (www.gepasi.org) para Windows.

16.8

DEPENDÊNCIA DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE EM RELAÇÃO À TEMPERATURA

Constantes de velocidade dependem fortemente da temperatura, normalmente aumentando rapidamente com a elevação de T (Fig. 16.9a). Uma regra aproximada, válida para muitas

**Figura 16.9**

(a) Constantes de velocidade em função da temperatura para a reação de decomposição de primeira ordem em fase gasosa $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. (b) Representação gráfica de Arrhenius do $\log_{10} k$ em função de $1/T$ para essa reação. Observe que é necessária uma longa extrapolação para a determinação de A .

reações em solução, diz que próximo da temperatura ambiente, k duplica ou triplica para cada aumento de 10°C em T .

Em 1889, Arrhenius observou que os dados de $k(T)$ para muitas reações ajustavam a equação

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (16.66)^*$$

na qual A e E_a são constantes características da reação e R é a constante dos gases. E_a é a **energia de ativação de Arrhenius** e A é o **fator pré-exponencial** ou o **fator A de Arrhenius**. As unidades de A são as mesmas de k . As unidades de E_a são iguais às de RT , quer dizer, energia por mol; E_a é geralmente expresso em kJ/mol ou kcal/mol. Arrhenius chegou a (16.66) considerando que a dependência das constantes de velocidade com a temperatura seria provavelmente parecida com a dependência das constantes de equilíbrio em relação à temperatura. Em analogia com (6.36), com (11.32) e com a equação do Probl. 6.21, Arrhenius escreveu $d \ln k/dT = E_a/RT^2$, cuja integração fornece (16.66) se E_a for considerada independente da T .

Aplicando log a ambos os lados de (16.66), obtemos

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{ou} \quad \log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E_a}{2,303RT} \quad (16.67)$$

Se a equação de Arrhenius é obedecida, um gráfico de $\log_{10} k$ em função de $1/T$ é uma linha reta com coeficiente angular (inclinação) igual a $-E_a/2,303R$ e com interseção (coeficiente linear) igual a $\log_{10} A$. Isso permite que E_a e A sejam determinados. [Para um procedimento mais exato, veja a Seção 7 de R. J. Cvetanovic *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **83**, 50 (1979).] Um erro experimental típico em E_a é 1 kcal/mol, e em A é um fator de 3.

EXEMPLO 16.8 E_a e A a partir de dados de $k(T)$

Considere a Fig. 16.9 para determinar A e E_a para $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$.

A Eq. (16.67) é ligeiramente incorreta devido ao fato de que somente se pode tomar o log de um número adimensional. Como pode ser visto no eixo vertical da Fig. 16.9a, k para essa reação (de primeira ordem) tem unidades de s^{-1} . Portanto, A em (16.66) tem unidades de s^{-1} . Reescrevendo (16.67) em uma forma dimensionalmente correta para uma reação de primeira ordem, temos $\log_{10} (k/\text{s}^{-1}) = \log_{10} (A/\text{s}^{-1}) - E_a/2,303RT$. A interseção do gráfico de $\log_{10} (k/\text{s}^{-1})$ em função de $1/T$ é $\log_{10} (A/\text{s}^{-1})$. A Fig. 16.9b dá essa interseção como igual a 13,5. Portanto, $\log_{10} (A/\text{s}^{-1}) = 13,5$, $A/\text{s}^{-1} = 3 \times 10^{13}$ e $A = 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. O coeficiente angular na Fig. 16.9b é -5500 K , de modo que $-5500 \text{ K} = -E_a/2,303R$, o que dá $E_a = 25 \text{ kcal/mol} = 105 \text{ kJ/mol}$.

Para outros pontos a respeito da determinação de E_a e A a partir de dados de $k(T)$, veja Probl. 16.72.

Exercício

Para a reação $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{I}^-$ em etanol, os dados de constante de velocidade em função de T são

$10^4 k/(\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	0,503	3,68	67,1	1190
T/K	289,0	305,2	332,9	363,8

Considere um gráfico para determinar E_a e A para essa reação. (Resposta: 21,6 kcal/mol, $1 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.)

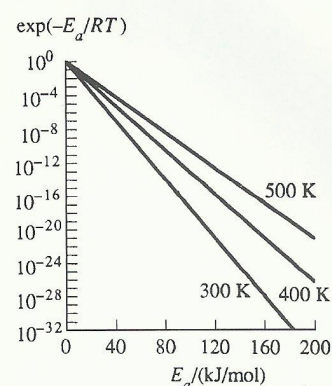
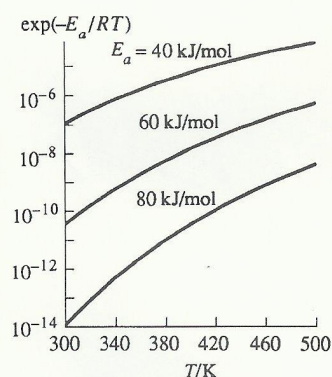


Figura 16.10

A fração de colisões, com energia cinética relativa excedendo E_a , representada graficamente em função de E_a e em função de T . Para uma energia de ativação típica de 20 kcal/mol $\approx 80 \text{ kJ/mol}$, somente uma fração muito pequena de colisões tem energia cinética excedendo E_a . As escalas verticais são logarítmicas.

A equação de Arrhenius (16.66) é válida para quase todas as reações elementares homogêneas e para a maioria das reações compostas. Uma interpretação simples de (16.66) é que duas moléculas colidindo necessitam de uma certa quantidade mínima de energia cinética relativa para iniciar a quebra das ligações apropriadas e permitir que novos compostos sejam formados. (Para uma reação unimolecular, certa energia mínima é necessária para isomerizar ou decompor a molécula; a fonte dessa energia são as colisões; veja a Seção 16.11.) A lei de distribuição de Maxwell (14.52) contém o fator $e^{-\epsilon/kT}$, e se determina (Seção 22.1) que a fração de colisões em que a energia cinética relativa da molécula ao longo da linha de colisão excede o valor ϵ_a é igual a $e^{-\epsilon_a/kT} = e^{-E_a/RT}$, em que $E_a = N_A \epsilon_a$ é a energia cinética molecular expressa por mol. A Figura 16.10 mostra a representação gráfica da fração $e^{-E_a/RT}$ em função de T e em função de E_a .

Observe de (16.66) que *uma energia de ativação baixa significa uma reação rápida, e uma energia de ativação alta significa uma reação lenta*. O aumento rápido de k quando T aumenta é devido principalmente ao aumento do número de colisões cuja energia excede a energia de ativação.

Na equação de Arrhenius (16.66), ambos A e E_a são constantes. Teorias sofisticadas da velocidade de reações (Seção 22.4) produzem uma equação semelhante a (16.66), exceto que A e E_a dependem da temperatura. Quando $E_a \gg RT$ (o que é verdade para a maioria das reações químicas), as dependências de E_a e A em relação à temperatura são geralmente muito pequenas para serem detectadas pelos dados cinéticos inexatos disponíveis, a menos que um grande intervalo de temperatura seja estudado.

A definição geral da **energia de ativação** E_a de qualquer processo cinético, varie E_a com T ou não, é

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (16.68)$$

(que parece a equação do Probl. 6.21). Se E_a é independente de T , a integração de (16.68) dá (16.66), em que A também é independente de T . Dependendo E_a ou não de T , o **fator pré-exponencial** A para qualquer processo cinético é definido, em analogia com (16.66), como

$$A \equiv k e^{E_a/RT} \quad (16.69)$$

A partir de (16.69), obtemos $k = A e^{-E_a/RT}$, uma versão generalizada de (16.66), em que ambos A e E_a podem depender de T . Uma interpretação física simples de E_a em (16.68) é fornecida pelo seguinte teorema. Em uma reação bimolecular elementar em fase gasosa, $\epsilon_a \equiv E_a/N_A$ é igual à energia total média (translacional relativa mais interna) daqueles pares de moléculas de reagente que estão sofrendo reação menos a energia total média de todos os pares de moléculas de reagente. Para demonstração desse teorema, veja as referências na Seção 3.1.2 de Laidler (1987).

As energias de ativação observadas se localizam na faixa de 0 a 80 kcal/mol (330 kJ/mol) para a maioria das reações químicas elementares e tendem a ser menores para reações bimoleculares que para reações unimoleculares. Decomposições unimoleculares de compostos com ligações fortes têm valores muito altos de E_a . Por exemplo, E_a é igual a 100 kcal/mol

Cada diminuição de 1 kcal/mol em E_a multiplica a velocidade na temperatura ambiente por 5,4.

Exercício

Se as reações 1 e 2 têm $A_1 = 5A_2$ e $k_1 = 100k_2$ na temperatura ambiente, determine $E_{a,1} - E_{a,2}$. (Resposta: -1,8 kcal/mol.)

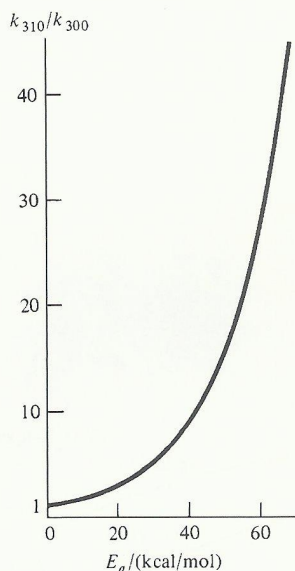


Figura 16.11

Razão entre as constantes de velocidade a 310 K e 300 K em função da energia de ativação. Quanto maior o valor de E_a , mais rapidamente a constante de velocidade aumenta com T .

A Fig. 16.11 mostra a representação gráfica de K_{310}/K_{300} , a razão entre as constantes de velocidade a 310 e 300 K, em função da energia de ativação E_a , usando a equação do Exemplo 16.9. Quanto maior o valor de E_a , mais rápido o aumento de k com T , como é facilmente visto de $d \ln k/dT = E_a/RT^2$ [Eq. (16.68)]; veja também a Fig. 16.10.

As velocidades de muitos processos fisiológicos variam com T de acordo com a equação de Arrhenius. Exemplos incluem a velocidade do gorjear dos grilos das árvores ($E_a = 12$ kcal/mol), a velocidade do flash de luz dos vagalumes ($E_a = 12$ kcal/mol) e a frequência das ondas alfa do cérebro humano ($E_a = 7$ kcal/mol). [Veja K. J. Laidler, *J. Chem. Educ.*, **49**, 343 (1972).]

Sejam k_f e k_b as constantes de velocidade direta e inversa de uma reação elementar e sejam $E_{a,f}$ e $E_{a,b}$ as energias de ativação correspondentes. A Eq. (16.53) dá $k_f/k_b = K_c$, em que K_c é a constante de equilíbrio da reação na escala de concentração. Logo, $\ln k_f - \ln k_b = \ln K_c$. A diferenciação em relação a T dá

$$d \ln k_f/dT - d \ln k_b/dT = d \ln K_c/dT \quad (16.70)$$

A Eq. (16.68) dá $d \ln k_f/dT = E_{a,f}/RT^2$ e $d \ln k_b/dT = E_{a,b}/RT^2$. O resultado do Probl. 6.21 dá $d \ln K_c/dT = \Delta U^\circ/RT^2$ para uma reação de gás ideal, no qual ΔU° é a variação da energia interna molar no estado-padrão para a reação e é relacionada com ΔH° por (5.10). Assim, para uma reação elementar de gás ideal, a Eq. (16.70) se transforma em

$$E_{a,f} - E_{a,b} = \Delta U^\circ \quad \text{reação elementar} \quad (16.71)$$

A Fig. 16.12 ilustra a Eq. (16.71) para valores positivos e negativos de ΔU° .

Para as reações em solução as coisas são um pouco mais complicadas. K_c em (16.70) é $K_{c,\text{cin}}$ e inclui a concentração do solvente A elevada ao seu coeficiente estequiométrico ν_A (lembre da discussão no final da Seção 16.5). A partir da relação $K_{c,\text{cin}} = K_{c,\text{td}}[A]^{\nu_A}$ e da equação no Probl. 11.41c, obtemos para uma reação em solução que $\partial \ln K_{c,\text{cin}}/\partial T = \Delta H^\circ/RT^2 - \alpha_A \sum_i \nu_i$, no qual α_A é a expansividade térmica (coeficiente de expansão térmica) do solvente e a soma se estende para todas as espécies. O termo $\alpha_A \sum_i \nu_i$ geralmente é muito pequeno comparado com $\Delta H^\circ/RT^2$. Além disso, ΔH° (que é a variação dos valores de entalpia no estado-padrão usando-se a escala de molalidade para os solutos) difere muito pouco de ΔU° para uma reação em fase condensada. Logo, podemos considerar $d \ln K_c/dT = \Delta U^\circ/RT^2$ para reações em solução sem cometer um erro significativo. (Mantendo o espírito de desprezar a dependência das constantes de velocidade em relação à pressão, consideramos K_c como dependendo somente da T .) Assim, a Eq. (16.71) é válida para as reações elementares em solução.

Vamos considerar agora a dependência da constante de velocidade k de uma reação global composta em relação à temperatura. Se a aproximação da etapa determinante da velocidade for válida, k normalmente terá a forma $k_1 k_2 / k_{-1}$, na qual k_1 e k_{-1} são as constantes de veloci-

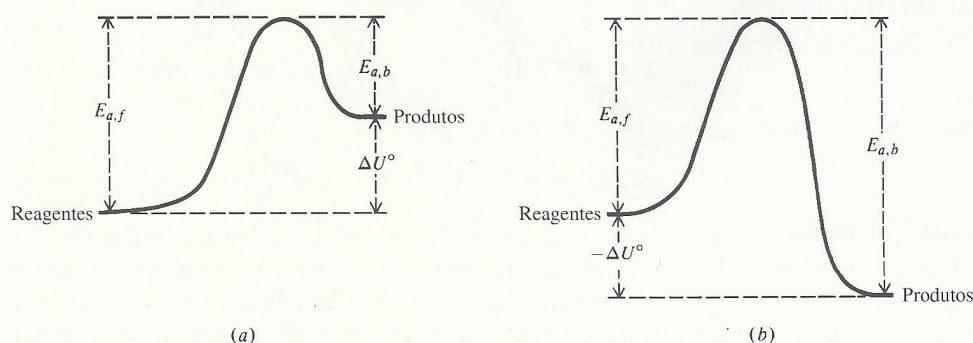


Figura 16.12

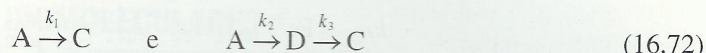
Relação entre as energias de ativação direta e inversa e ΔU° para uma reação elementar.

dade direta e inversa da etapa de equilíbrio que precede a etapa 2 determinante da velocidade. (Veja o Exemplo 16.4 na Seção 16.6.) Considerando a equação de Arrhenius, temos

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 e^{-E_{a,1}/RT} A_2 e^{-E_{a,2}/RT}}{A_{-1} e^{-E_{a,-1}/RT}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-(E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2})/RT}$$

Portanto, ao escrever k na forma $k = A e^{-E_a/RT}$, temos para a energia de ativação global $E_a = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2}$.

Se uma reação avança através de dois mecanismos que competem, a constante de velocidade global não precisa obedecer à equação de Arrhenius. Por exemplo, suponha que a reação $A \rightarrow C$ avança através dos mecanismos



no qual a primeira etapa ($A \rightarrow D$) do segundo mecanismo é determinante da velocidade para aquele mecanismo. Então $r = -d[A]/dt = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]$, e a constante de velocidade global é $k = k_1 + k_2 = A_1 e^{-E_{a,1}/RT} + A_2 e^{-E_{a,2}/RT}$, que não tem a forma de Arrhenius (16.66).

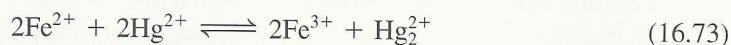
Na Seção 22.4, veremos que uma expressão teórica para a dependência da constante de velocidade em relação à temperatura é [Eq. (22.21)] $k = C T^m e^{-E'/RT}$, na qual C , m e E' são constantes. Quando dados exatos de constantes de velocidade são disponíveis em uma larga faixa de T , essa equação de três parâmetros geralmente dá um ajuste melhor que a equação de Arrhenius de dois parâmetros.

16.9 RELAÇÃO ENTRE AS CONSTANTES DE VELOCIDADE E AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO EM REAÇÕES COMPOSTAS

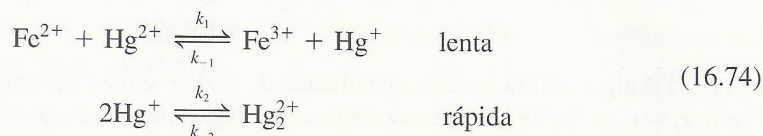
Para uma reação elementar, K_c é igual a k_f/k_b [Eq. (16.53)]. Para uma reação composta, consistindo em várias etapas elementares, essa simples relação não é necessariamente válida. Uma discussão completa da relação entre k_f , k_b e K_c é complicada [veja R. K. Boyd, *Chem. Rev.*, 77, 93 (1977)], de modo que o tratamento desta seção é restrito às reações em que a aproximação da etapa determinante da velocidade é válida e na qual o sistema é ideal.

Seja a reação global $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$. Quando a aproximação da etapa determinante da velocidade for válida, as velocidades da reação direta e da reação inversa terão as formas $r_f = k_f[A]^{\alpha_f}[B]^{\beta_f}[C]^{\gamma_f}[D]^{\delta_f}$ e $r_b = k_b[A]^{\alpha_b}[B]^{\beta_b}[C]^{\gamma_b}[D]^{\delta_b}$. Tanto os reagentes como os produtos podem aparecer na lei de velocidade direta, conforme mostrado pelo exemplo (16.63). r_f é a velocidade observada quando as concentrações dos produtos são muito menores que as dos reagentes; r_b é a velocidade quando as concentrações dos reagentes são muito menores que as dos produtos.

Antes de apresentar a relação geral entre k_f , k_b e K_c , vamos ver um exemplo específico. A reação



em $\text{HClO}_4(aq)$ tem a lei de velocidade direta $r_f = k_f[\text{Fe}^{2+}][\text{Hg}^{2+}]$. Um mecanismo plausível e compatível com essa lei de velocidade é



na qual a etapa 1 é determinante da velocidade. Então,

$$r_f = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]/dt = \frac{1}{2} k_1 [\text{Fe}^{2+}][\text{Hg}^{2+}] = k_f [\text{Fe}^{2+}][\text{Hg}^{2+}] \quad (16.75)$$

O fator $\frac{1}{2}$ aparece porque o coeficiente estequiométrico do Fe^{3+} é 2 na reação global (16.73); veja a definição (16.4) de r . Como estamos examinando a velocidade direta com o produto Fe^{3+} presente em somente quantidades pequenas, não incluímos a inversa da etapa determinante da velocidade (etapa 1); veja a discussão na Seção 16.6. Do mesmo modo, ao con-

siderarmos a seguir a reação inversa, vamos considerar somente a inversa da etapa 1 com constante de velocidade k_{-1} .

Para a reação inversa (16.73), o mecanismo é o inverso de (16.74); quer dizer, o equilíbrio rápido $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Hg}^+$ seguido pela etapa determinante da velocidade $\text{Fe}^{3+} + \text{Hg}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$ com constante de velocidade k_{-1} . A velocidade da reação inversa é $r_b = \frac{1}{2} d[\text{Fe}^{2+}]/dt = \frac{1}{2} k_{-1} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}^+]$. Da etapa em equilíbrio, obtemos a relação $[\text{Hg}^+] = (k_{-2}/k_2)^{1/2} [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}$. Portanto

$$r_b = \frac{1}{2} k_{-1} (k_{-2}/k_2)^{1/2} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} = k_b [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} \quad (16.76)$$

No equilíbrio, $r_f = r_b$, e (16.75) e (16.76) dão

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} ([\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}})^{1/2}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}}} = K_c^{1/2}$$

na qual K_c é a constante de equilíbrio para (16.73).

Em 1957, Horiuti provou que para uma reação com uma etapa determinante da velocidade,

$$k_f/k_b = K_c^{1/s_{\text{rds}}} \quad (16.77)$$

na qual s_{rds} é o número estequiométrico (Seção 16.1) da etapa determinante da velocidade. Para a reação (16.73), a etapa determinante da velocidade é a etapa 1 de (16.74). A etapa 1 tem que ocorrer duas vezes para cada vez que ocorre (16.73), uma vez que a etapa 1 consome um íon Fe^{2+} e a reação global (16.73) consome 2 íons Fe^{2+} . Assim, $s_{\text{rds}} = 2$ para o mecanismo (16.74) e a reação global (16.73); a Eq. (16.77) se transforma em $k_f/k_b = K_c^{1/2}$, conforme determinado anteriormente. Somente quando $s_{\text{rds}} = 1$, K_c é igual a k_f/k_b . Para uma demonstração de (16.77), veja J. Horiuti e T. Nakamura, *Adv. Catal.*, **17**, 1 (1967).

A relação entre a constante de equilíbrio para a reação global e as constantes de velocidade das etapas elementares do mecanismo (válida independentemente se a aproximação da etapa determinante da velocidade se aplica) é dada no Probl. 16.77.

16.10 A LEI DE VELOCIDADE EM SISTEMAS NÃO IDEAIS

Para uma reação elementar em um sistema *ideal*, as velocidades da reação direta e da reação inversa contêm as concentrações das espécies que reagem, assim como a constante de equilíbrio K_c . Em um sistema não ideal, a constante de equilíbrio para a reação elementar $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ é $K^\circ = (a_{C,\text{eq}})^c (a_{D,\text{eq}})^d / (a_{A,\text{eq}})^a (a_{B,\text{eq}})^b$ [Eq. (11.6)], na qual $a_{A,\text{eq}}$ é a atividade de A em equilíbrio. Parece razoável, portanto, que a lei de velocidade para uma reação elementar em um sistema não ideal seja

$$r_f \stackrel{?}{=} k_f a_A^a a_B^b \quad \text{e} \quad r_b \stackrel{?}{=} k_b a_C^c a_D^d \quad (16.78)$$

Fazendo $r_f = r_b$ no equilíbrio e empregando (16.78), obtemos $K^\circ = k_f/k_b$.

Na década de 1920 geralmente se acreditava que (16.78) estava correta. Entretanto, suponha que em vez de (16.78) escrevemos

$$r_f = k_f Y a_A^a a_B^b \quad \text{e} \quad r_b = k_b Y a_C^c a_D^d \quad \text{reação elem.} \quad (16.79)$$

na qual Y é alguma função não especificada de T , de P e das concentrações. Então, no equilíbrio, $r_f = r_b$, e (16.79) também conduz a $K^\circ = k_f/k_b$, pois Y se cancela. De fato, dados cinéticos sobre reações iônicas em solução aquosa claramente mostram que (16.78) está errada e que a forma correta da lei de velocidade é dada por (16.79).

Assim, em um sistema não ideal, a lei de velocidade para a reação elementar $aA + bB \rightarrow$ produtos é

$$r = k^\infty Y (\gamma_A [A])^a (\gamma_B [B])^b \equiv k_{\text{ap}} [A]^a [B]^b \quad \text{reação elem.} \quad (16.80)$$

na qual os γ são os coeficientes de atividade na escala de concentração, Y é um parâmetro que depende de T , de P e das concentrações, e a constante de velocidade aparente é definida

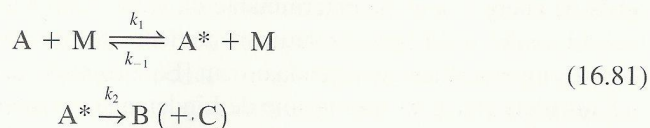
por $k_{ap} \equiv k^\infty Y(\gamma_A)^a(\gamma_B)^b$. A razão para o ∞ sobrescrito em k se tornará clara dentro em breve. No limite de uma solução diluída infinitamente, o comportamento ideal é alcançado e r tem que ser igual a $k^\infty[A]^a[B]^b$, como discutido na Seção 16.5. Como os γ tornam-se iguais a 1 em diluição infinita, Y em (16.80) tem que tender a 1 no limite de diluição infinita. Portanto, a constante de velocidade verdadeira k^∞ pode ser determinada medindo-se k_{ap} como uma função da concentração e extrapolando para diluição infinita. Uma vez que k^∞ seja conhecida, Y pode ser calculado para qualquer composição da solução a partir de $Y = k_{ap}/k^\infty(\gamma_A)^a(\gamma_B)^b$.

A Seção 22.8 dá uma interpretação física de Y . A exatidão dos dados de velocidade geralmente é muita baixa para detectar desvios da idealidade, exceto para reações iônicas.

16.11 REAÇÕES UNIMOLECULARES

A maioria das reações elementares são bimoleculares ($A + B \rightarrow \text{produtos}$) ou unimoleculares ($A \rightarrow \text{produtos}$). As reações unimoleculares podem ser de *isomerização*, por exemplo, $\text{cis-CHCl=CHCl} \rightarrow \text{trans-CHCl=CHCl}$, ou de *decomposição*, por exemplo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HI}$. É fácil entender como uma reação elementar bimolecular ocorre: as moléculas A e B colidem e suas energias cinéticas relativas excedem a energia de ativação; a colisão pode conduzir à quebra de ligações e à formação de novas ligações. Mas o que ocorre em uma reação unimolecular? Por que uma molécula espontaneamente se quebrará ou se isomerizará? Parece razoável que uma molécula de A adquira a energia de ativação necessária através de uma colisão com outra molécula. Entretanto, uma ativação por colisão parece implicar em uma cinética de segunda ordem, ao contrário da cinética de primeira ordem observada para reações unimoleculares. A resposta para esse problema foi dada por Lindemann em 1922.

Lindemann propôs o seguinte mecanismo detalhado para explicar a reação unimolecular $A \rightarrow B (+C)$.



Nesse esquema, A^* é uma molécula de A que tem energia vibracional suficiente para se decompor ou isomerizar (sua energia vibracional excede a energia de ativação para a reação $A \rightarrow \text{produtos}$). A^* é denominada molécula *excitada* (ou *energizada*). [A espécie A^* não é um complexo ativado (esse termo será definido no Capítulo 22), mas é simplesmente uma molécula A em um nível vibracional elevado.] A espécie excitada A^* é produzida pela colisão de A com uma molécula M (etapa 1). Nessa colisão, a energia cinética de M é transferida para a energia vibracional de A. Qualquer molécula de M pode excitar A para um nível vibracional mais alto. Assim, M poderá ser outra molécula de A, ou uma molécula do produto, ou uma molécula de uma espécie presente no gás ou na solução, mas que não aparece na reação global unimolecular $A \rightarrow \text{produtos}$. Uma vez que A^* tenha sido produzida, ela pode (a) deixar de estar excitada retornando para A através de uma colisão em que a energia vibracional de A^* é transferida para a energia cinética de uma molécula M (etapa -1), ou (b) ser transformada nos produtos B + C através da quebra (devido à energia vibracional extra) da(s) ligação(ões) química(s) apropriada(s) para provocar a decomposição ou isomerização (etapa 2).

A velocidade de reação é $r = d[B]/dt = k_2[A^*]$. Aplicando a aproximação do estado estacionário para a espécie reativa A^* , temos

$$d[A^*]/dt = 0 = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*]$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

Substituindo em $r = k_2[A^*]$, obtemos

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (16.82)$$

A lei de velocidade (16.82) não tem ordem definida.

Existem dois casos limites para (16.82). Se $k_{-1}[M] \gg k_2$, o termo k_2 no denominador pode ser desprezado, obtendo-se

$$r = (k_1 k_2 / k_{-1})[A] \quad \text{para } k_{-1}[M] \gg k_2 \quad (16.83)$$

Se $k_2 \gg k_{-1}[M]$, o termo $k_{-1}[M]$ é omitido e

$$r = k_1[A][M] \quad \text{para } k_2 \gg k_{-1}[M] \quad (16.84)$$

Nas reações em fase gasosa, a Eq. (16.83) é denominada limite de alta pressão, uma vez que em altas pressões a concentração $[M]$ é grande e $k_{-1}[M]$ é muito maior que k_2 . A Eq. (16.84) é o limite de baixa pressão.

A lei de velocidade em alta pressão (16.83) é de primeira ordem. A lei de velocidade em baixa pressão (16.84) é de segunda ordem, mas é mais sutil que parece. A concentração $[M]$ é a concentração total de todas as espécies presentes. Se a reação global é uma isomerização, $A \rightarrow B$, a concentração total $[M]$ permanece constante quando a reação avança e se observa uma cinética de pseudo primeira ordem. Se a reação global é uma decomposição, $A \rightarrow B + C$, então $[M]$ aumenta quando a reação avança. Entretanto, os produtos de decomposição B e C são geralmente menos eficientes que A na excitação de A (isto é, têm valores de k_1 menores) (veja Probl. 16.80), e isso compensa aproximadamente o aumento de $[M]$. Assim, $k_1[M]$ permanece aproximadamente constante durante a reação, e novamente temos uma cinética de pseudo primeira ordem.

No limite de alta pressão, onde $k_{-1}[M] \gg k_2$, a velocidade $k_{-1}[A^*][M]$ da reação de perda de excitação $A^* + M \rightarrow A + M$ é muito maior que a velocidade $k_2[A^*]$ de $A^* \rightarrow B + C$, e as etapas 1 e -1 estão essencialmente em equilíbrio. A etapa 2 unimolecular é então a controladora da velocidade, e obtemos uma cinética de primeira ordem [Eq. (16.83)]. No limite de baixa pressão, $k_{-1}[M] \ll k_2$, a reação $A^* \rightarrow B + C$ é muito mais rápida que a reação de perda de energia, a etapa determinante da velocidade é a reação de excitação bimolecular $A + M \rightarrow A^* + M$ (que é relativamente lenta devido aos baixos valores de $[M]$ e $[A]$), e obtemos uma cinética de segunda ordem [Eq. (16.84)].

Uma ideia chave no mecanismo de Lindemann é o intervalo de tempo que existe entre a excitação de A para A^* e a decomposição de A^* para produtos. Este intervalo de tempo permite A^* perder energia retornando de volta para A , e as etapas 1 e -1 em quase equilíbrio produzem uma cinética de primeira ordem. No limite do tempo de vida de A^* ser nulo, a reação se tornaria $A + M \rightarrow B + C$ e seria de segunda ordem. Observe também que no limite $k_2 \rightarrow \infty$, a Eq. (16.82) dá uma cinética de segunda ordem. A espécie A^* , excitada vibracionalmente, tem um tempo de vida diferente de zero porque a molécula tem várias ligações e leva certo tempo para a energia vibracional se concentrar na ligação que quebra na reação $A \rightarrow$ produtos. Segue que uma molécula com somente uma ligação (por exemplo, I_2) não pode se decompor através de uma reação unimolecular (veja também a Seção 16.12).

A constante de velocidade unimolecular experimental k_{uni} é definida por $r = k_{\text{uni}}[A]$, na qual r é a velocidade observada. A Eq. (16.82) dá

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1}[M] + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2/[M]} \quad (16.85)$$

O limite de alta pressão de k_{uni} é $\lim_{P \rightarrow \infty} k_{\text{uni}} \equiv k_{\text{uni},P \rightarrow \infty} = k_1 k_2 / k_{-1}$. À medida que o valor da pressão P_0 decresce, k_{uni} diminui, pois $[M]$ decresce. Em pressões iniciais muito baixas, k_{uni} é igual a $k_1[M]$ e k_{uni} diminui linearmente com o decréscimo do valor de P_0 . Essa queda prevista de k_{uni} com a diminuição de P_0 foi confirmada experimentalmente para reações unimoleculares em fase gasosa através da medida experimental da velocidade inicial r_0 em função da pressão inicial do gás P_0 . A Fig. 16.13 mostra um resultado típico. A queda significativa de k_{uni} a partir do seu valor em alta pressão geralmente começa na faixa de 10 a 200 torr.

A expressão de Lindemann (16.85) dá $1/k_{\text{uni}} = k_{-1}/k_1 k_2 + 1/k_1[M]$, predizendo que um gráfico de $1/k_{\text{uni}}$ em função de $1/P_0$ será linear. Na Fig. 16.14 vemos o gráfico de $1/k_{\text{uni}}$ em função de $1/P_0$ para $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$, a 230°C. A representação gráfica mostra uma não linearidade significativa. Esse resultado é devido ao esquema de Lindemann supersimplificar as coisas ao considerar k_2 como constante para todas as moléculas A^* , enquanto, na realidade, quanto maior a energia vibracional de A^* , maior a probabilidade de ela ser isomerizada ou decomposta.

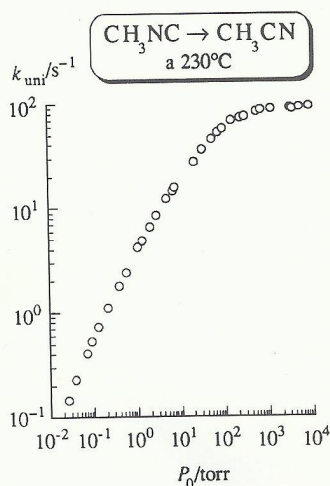


Figura 16.13

Constante de velocidade observada para a reação unimolecular em fase gasosa $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$, a 230°C, em função da pressão inicial P_0 . As escalas são logarítmicas.

O mecanismo de Lindemann também se aplica às reações em soluções líquidas. No entanto, em solução não é possível observar uma queda de k_{uni} , pois a presença do solvente mantém $[M]$ alta. Assim, a lei de velocidade é dada por (16.83) em solução.

As etapas 1 e -1 no mecanismo de Lindemann (16.81) não são reações químicas elementares (uma vez que compostos novos não são formados), mas são reações físicas elementares nas quais a energia é transferida. Esses processos de transferência de energia ocorrem continuamente em qualquer sistema. As razões para se considerar as etapas 1 e -1 além da reação química elementar unimolecular da etapa 2 são (a) para explicar como a ativação por colisão pode produzir uma cinética de primeira ordem, e (b) para tratar a diminuição das constantes de velocidade das reações unimoleculares em fase gasosa na região de baixa P . A menos que estejamos lidando com um sistema em fase gasosa na faixa de baixa pressão, não é necessário considerar as etapas 1 e -1 explicitamente, e a reação unimolecular pode ser escrita simplesmente como $A \rightarrow \text{produtos}$.

16.12 REAÇÕES TRIMOLECULARES

Reações trimoleculares (elementares) são raras. Os melhores exemplos de reações trimoleculares em fase gasosa são as recombinações de dois átomos para formar uma molécula diatômica. A energia desprendida na formação da ligação química se converte na energia vibracional da molécula diatômica e, a menos que um terceiro corpo esteja presente para levar essa energia, a molécula dissociará de volta para os átomos durante sua primeira vibração. Assim, a recombinação de dois átomos de I ocorre como a única etapa elementar



na qual M pode ser qualquer átomo ou molécula. A lei de velocidade observada é $r = k[I]^2[M]$. Uma reação semelhante a $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$ não requer um terceiro corpo, pois a energia vibracional extra obtida na formação da molécula de C_2H_6 pode ser distribuída entre as vibrações das várias ligações, e nenhuma vibração necessita ser suficientemente energética para romper essa ligação. Uns poucos casos especiais são conhecidos nos quais a recombinação dos átomos pode ocorrer na ausência de um terceiro corpo, a energia em excesso sendo removida pela emissão de luz a partir de um estado excitado da molécula.

A constante de velocidade para (16.86) foi medida em função de T em experimentos de fotólise de flash (Seção 16.14). Como nenhuma ligação é quebrada em (16.86), esperar-se-ia que ela tivesse uma energia de ativação nula. Realmente, a constante de velocidade *diminui* com o aumento de T , indicando uma energia E_a negativa [veja Eq. (16.68)]. A elevação da temperatura aumenta a velocidade de colisão trimolecular. Entretanto, quando a energia de uma colisão trimolecular aumenta, diminui a probabilidade de que uma dada colisão $I + I + M$ resultará na transferência de energia para M acompanhada pela formação de I_2 . A energia de ativação para a recombinação de átomos ($A + B + M \rightarrow AB + M$) é normalmente de 0 a -4 kcal/mol (de 0 a -17 kJ/mol).

A decomposição do I_2 (ou qualquer molécula diatômica) tem que ocorrer através da inversa de (16.86) (veja Seção 16.6). Assim, a molécula diatômica AB se decompõe através da reação bimolecular $AB + M \rightarrow A + B + M$, na qual os átomos de A e B podem ser os mesmos (como no I_2) ou diferentes (como no HCl). Uma vez que E_a para (16.86) é ligeiramente negativa, a Eq. (16.71) mostra que E_a para a decomposição de uma molécula diatômica é ligeiramente menor que ΔU° para a decomposição. Para a decomposição de uma molécula poliatômica em dois radicais, E_a é igual a ΔU° , pois E_a para a recombinação é zero (como observado na Seção 16.8).

Uma reação de recombinação, para dar uma molécula triatômica, frequentemente requer um terceiro corpo M para remover a energia. A molécula triatômica tem somente duas ligações, e a energia vibracional extra produzida pela recombinação pode rapidamente concentrar-se em uma ligação e dissociar a molécula, a menos que um terceiro corpo esteja presente. Por exemplo, a recombinação entre O_2 e O é $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$. A reação inversa dessa reação elementar mostra que o O_3 se decompõe através de uma etapa bimolecular (veja o Probl. 16.53). Moléculas com várias ligações podem se decompor através de uma reação unimolecular e não necessitam de um terceiro corpo quando elas são formadas em uma reação de recombinação.

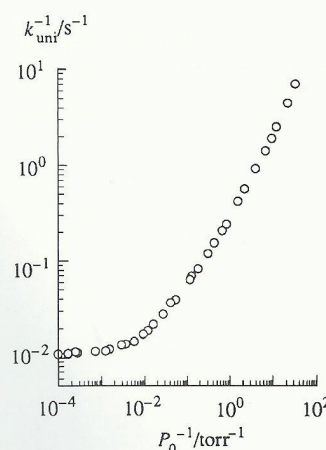


Figura 16.14

Representação gráfica de $1/k$ em função de $1/P_0$ para $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$, a $230^\circ C$.

As reações em fase gasosa do NO com Cl₂, Br₂ e O₂ são cineticamente de terceira ordem. Alguns acreditam que o mecanismo seja uma única etapa trimolecular elementar (por exemplo, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$), mas outros consideram que o mecanismo seja constituído de duas etapas bimoleculares, como em (16.60) ou (16.61). Um artigo de revisão observou que “a maioria dos pesquisadores atualmente prefere um dos mecanismos de duas etapas,” (16.60) ou (16.61) [H. Tsukahara *et al.*, *Nitric Oxide-Biol. Ch.*, **3**, 191 (1999)]. A molécula de NO tem um importante papel fisiológico nos vertebrados, atuando na dilatação de vasos sanguíneos e executando muitas outras funções.

As reações trimoleculares elementares em solução são também muito pouco frequentes.

16.13 REAÇÕES EM CADEIA E POLIMERIZAÇÕES DE RADICAIS LIVRES

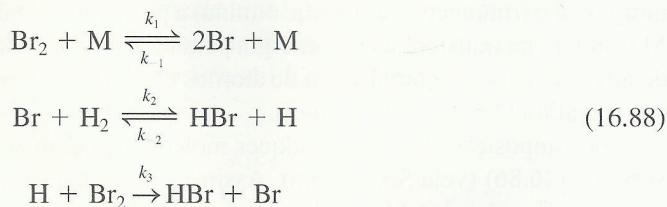
Uma **reação em cadeia** contém uma série de etapas nas quais um intermediário reativo é consumido, reagentes são convertidos em produtos e o intermediário é regenerado. A regeneração do intermediário permite que esse ciclo seja repetido várias vezes. Assim, uma pequena quantidade de intermediário produz uma grande quantidade de produto. *A maioria das combustões, explosões e polimerizações de adição são reações em cadeia e geralmente envolvem radicais livres como intermediários.*

Uma das reações em cadeia mais bem estudadas é entre H₂ e Br₂. A estequiometria global é $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$. A lei de velocidade observada para essa reação em fase gasosa na faixa de temperatura de 500 a 1500 K é

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + j[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (16.87)$$

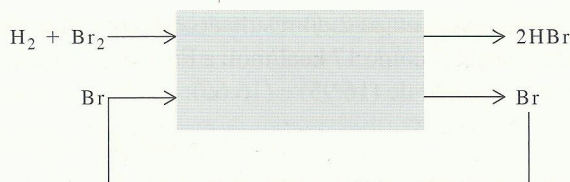
no qual k e j são constantes. Uma vez que o coeficiente estequiométrico do HBr é 2, um fator $\frac{1}{2}$ é incluído em (16.87) [veja a Eq. (16.4)]. A constante j tem somente uma ligeira dependência em relação à temperatura, e é igual a 0,12. Como um aumento na [HBr] diminui r em (16.87), o produto HBr é dito *inibir* a reação.

A potência $\frac{1}{2}$ presente na dependência de r em relação a [Br₂] sugere que o mecanismo envolve o desdobramento de uma molécula de Br₂ (lembre da regra 3 na Seção 16.6). O Br₂ pode se desdobrar somente em dois átomos de Br. Um átomo de Br pode então reagir com o H₂ para formar HBr e H. Cada átomo de H produzido pode então reagir com o Br₂ para formar HBr e Br, ou seja, ocorre a regeneração do intermediário reativo Br. Assim, acredita-se que o mecanismo da reação seja



Na etapa 1, uma molécula de Br₂ colide com qualquer espécie M, obtendo energia para se dissociar em dois átomos de Br. A etapa -1 é o processo inverso, no qual dois átomos de Br se recombinaem para formar Br₂, e o terceiro corpo M é necessário para remover parte da energia de ligação desprendida (veja a Seção 16.12). A etapa 1 é a **etapa de iniciação**, uma vez que gera o radical reativo Br que propaga a cadeia. A etapa -1 é a **etapa de terminação** (ou etapa de *quebra da cadeia*), uma vez que remove o Br.

As etapas 2 e 3 formam uma **cadeia** que consome Br, converte H₂ e Br₂ em HBr, e regenera Br (Fig. 16.15). As etapas 2 e 3 são **etapas de propagação**. A etapa -2 ($\text{HBr} + \text{H} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2$) é uma **etapa de inibição**, pois destrói o produto HBr e, portanto, diminui r . Observe a partir das etapas -2 e 3 que HBr e Br₂ competem por átomos de H. Essa competição leva ao termo $j[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]$ no denominador de r . Para cada átomo de Br produzido pela etapa 1, obtemos muitas repetições das etapas 2 e 3 (veremos a seguir que $k_1 \ll k_2$ e $k_1 \ll k_3$). Os intermediários reativos H e Br que ocorrem nas etapas de propagação da cadeia

**Figura 16.15**

Esquema da reação em fase gasosa em cadeia $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$.

são denominados **propagadores da cadeia**. Somando as etapas 2 e 3, obtemos $\text{Br} + \text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr} + \text{Br}_2$, o que concorda com a estequiometria global $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$. Outras etapas possíveis (por exemplo, a inversa da reação 3) são muito lentas para contribuir para o mecanismo; veja o Probl. 16.83.

O mecanismo (16.88) dá a velocidade de formação do produto como

$$d[\text{HBr}]/dt = r_2 - r_{-2} + r_3 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (16.89)$$

no qual r_2 , r_{-2} e r_3 são as velocidades das etapas 2, -2 e 3. A Eq. (16.89) contém as concentrações dos intermediários H e Br, que são radicais livres. Aplicando a aproximação do estado estacionário a esses intermediários reativos, obtemos

$$d[\text{H}]/dt = 0 = r_2 - r_{-2} - r_3 \quad (16.90)$$

$$d[\text{Br}]/dt = 0 = 2r_1 - 2r_{-1} - r_2 + r_{-2} + r_3 \quad (16.91)$$

Os fatores 2 estão presentes porque a Eq. (16.4) dá $r_1 = \frac{1}{2}(d[\text{Br}]/dt)_1$ para a etapa 1 e, semelhantemente, para a etapa -1. Somando (16.90) e (16.91) temos $0 = 2r_1 - 2r_{-1}$. Assim,

$$r_1 = r_{-1}$$

$$k_1[\text{Br}_2][\text{M}] = k_{-1}[\text{Br}]^2[\text{M}]$$

$$[\text{Br}] = (k_1/k_{-1})^{1/2}[\text{Br}_2]^{1/2} \quad (16.92)$$

A equação $r_1 = r_{-1}$ estabelece que a velocidade de iniciação é igual à velocidade de terminação. Essa é uma consequência da aproximação do estado estacionário. Para determinar [H], usamos (16.90), o que dá

$$0 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2]$$

Substituindo (16.92) para [Br] nessa equação e resolvendo para [H], obtemos

$$[\text{H}] = \frac{k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[\text{Br}_2]^{1/2}[\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} = \frac{k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{-1/2}}{k_3 + k_{-2}[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (16.93)$$

Substituindo (16.93) e (16.92) em (16.89), podemos determinar $d[\text{HBr}]/dt$ em função de $[\text{H}_2]$, $[\text{Br}_2]$ e $[\text{HBr}]$. Para evitar as operações algébricas envolvidas, observamos a partir de (16.90) que $r_2 = r_{-2} + r_3$. A substituição dessa expressão em (16.89) dá $d[\text{HBr}]/dt = 2r_3 = 2k_3[\text{H}][\text{Br}_2]$. A substituição de (16.93) para [H] dá o resultado desejado:

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k_{-2}/k_3)[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (16.94)$$

o que concorda com a forma da lei de velocidade observada, Eq. (16.87). Temos

$$k = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2} \quad \text{e} \quad j = k_{-2}/k_3 \quad (16.95)$$

As energias de ativação para as etapas nesse mecanismo podem ser calculadas. A reação de recombinação trimolecular, etapa -1, tem que ter uma E_a que é essencialmente zero ou mesmo ligeiramente negativa (veja a Seção 16.12); assim, consideramos $E_{a,-1} \approx 0$. Para a etapa 1, os dados termodinâmicos fornecem que $\Delta U^\circ = 45 \text{ kcal/mol}$ e a Eq. (16.71), portanto, dá $E_{a,1} \approx 45 \text{ kcal/mol}$. A razão k_1/k_{-1} em (16.95) é a constante de equilíbrio $K_{c,1}$ para a reação elementar $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$, e $K_{c,1}(T)$ pode ser determinada a partir dos dados termodinâmicos. A constante de velocidade k em (16.87) é conhecida em função de T a partir da medida de r em diferentes temperaturas. A primeira equação em (16.95), então, permite a determinação da constante de velocidade k_2 em função de T . O emprego de (16.68), então, dá a energia de

ativação para a etapa 2. O resultado é $E_{a,2} = 18$ kcal/mol. Dados termodinâmicos dão ΔU° para a reação 2 como 17 kcal/mol; a Eq. (16.71) então dá $E_{a,-2} = 1$ kcal/mol. Para a constante j , temos a partir de (16.95) e (16.66):

$$j = k_{-2}/k_3 = (A_{-2}/A_3)e^{(E_{a,3}-E_{a,-2})/RT}$$

Como se observa que j é praticamente independente de T , é necessário que tenhamos que $E_{a,3} \approx E_{a,-2} = 1$ kcal/mol. Observe que $E_{a,1}$ (45 kcal/mol) é muito maior que $E_{a,2}$ (18 kcal/mol) e $E_{a,3}$ (1 kcal/mol).

No mecanismo (16.88), a reação em cadeia é iniciada *termicamente* pelo aquecimento da mistura reacional até uma temperatura em que algumas colisões $\text{Br}_2 - \text{M}$ têm energia cinética relativa suficiente para dissociar o Br_2 em átomos de Br, uma espécie propagadora da cadeia. A reação em cadeia $\text{H}_2 - \text{Br}_2$ também pode ser iniciada *fotoquimicamente* (em temperaturas mais baixas que as necessárias para uma reação térmica) pela absorção de luz, o que dissocia o Br_2 em 2Br . Outra maneira de iniciar a reação em cadeia é pela adição de uma substância (chamada **iniciador**) que reage para produzir propagadores de cadeia. Por exemplo, vapor de Na adicionado a uma mistura de $\text{H}_2 - \text{Br}_2$ reage com Br_2 para formar o propagador de cadeia Br: $\text{Na} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{NaBr} + \text{Br}$.

Como cada átomo ou molécula de propagador de cadeia produz muitas moléculas do produto, uma pequena quantidade de qualquer substância que destrói propagadores de cadeia paralisa (ou *inibe*) a reação em cadeia. Por exemplo, NO pode se combinar com o radical propagador da cadeia CH_3 para dar CH_3NO . O O_2 é um inibidor na reação em cadeia $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$, pois se combina com os átomos de Cl para dar ClO_2 . A vitamina E inibe a reação em cadeia da peroxidação de lipídios (gorduras) no organismo através da reação com o radical ROO.

Cada uma das etapas 2 e 3 na reação em cadeia $\text{H}_2 - \text{Br}_2$ consome um propagador da cadeia e produz um propagador da cadeia. Em algumas reações em cadeia, produzem-se mais propagadores de cadeia que são consumidos. Dizemos, então, que a reação é uma **reação em cadeia ramificada**. Para uma reação em cadeia ramificada, a velocidade de reação pode aumentar rapidamente à medida que a reação avança, e isso pode levar a uma explosão. Obviamente, a aproximação do estado estacionário não se aplica a tal situação. Uma das reações em cadeia ramificadas mais estudadas é a combustão do hidrogênio: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. As etapas de ramificação incluem $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ e $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$. Cada uma dessas reações produz dois propagadores e consome somente um.

Uma reação muito exotérmica que não seja uma reação em cadeia pode levar a uma explosão se o calor não é transferido suficientemente rápido para as vizinhanças. A elevação da temperatura no sistema aumenta a velocidade de reação, até que o sistema explode.

Combustões de hidrocarbonetos gasosos são reações em cadeia ramificadas muito complicadas. A combustão do CH_4 envolve no mínimo 22 reações elementares e 12 espécies, incluindo CH_3 , CH_3O , CH_2O , HCO , H , O , OH e OOH (veja *Steinfeld, Francisco e Hase*, Seção 14.3).

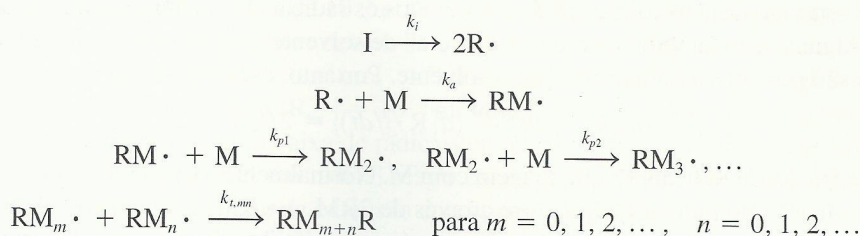
A formação do *smog* atmosférico envolve reações em cadeia que oxidam hidrocarbonetos. A iniciação ocorre fotoquimicamente quando o poluente gasoso NO_2 absorve luz e se dissocia produzindo NO e O. Os átomos de O reagem com o O_2 para dar O_3 . A dissociação do O_3 por luz ultravioleta de alta frequência, então, dá O_2 e O^* , em que O^* representa átomos de O em um determinado estado eletrônico excitado. A reação $\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$ produz radicais propagadores de cadeia OH que atacam os hidrocarbonetos gasosos poluentes. (“A chave para entender a química da troposfera reside nas reações do radical hidroxila”; J. H. Seinfeld e S. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley, 1998, p. 240.)

Polímeros de adição são formados por reações em cadeia. Assim, a polimerização do etileno pode ser iniciada por um radical orgânico $\text{R}^\cdot$ (o radical sendo formado pela decomposição térmica de, por exemplo, um peróxido orgânico): $\text{R}^\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2^\cdot$. O radical relativo produto então ataca outro monômero, gerando outro radical: $\text{RCH}_2\text{CH}_2^\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^\cdot$. A adição de monômeros continua até que se termina, por exemplo, pela combinação de dois radicais poliméricos.

Polimerização de Radicais Livres

Agora desenvolvemos a cinética das polimerizações de adição de radicais livres em fase líquida. Essas podem ser realizadas em um solvente ou em um monômero puro, com a adição

de algum iniciador. Sejam I e M um iniciador e o monômero. O mecanismo de reação é



Na etapa de iniciação, com constante de velocidade k_i , o iniciador se decompõe termicamente em uma pequena extensão produzindo radicais $R\cdot$. Um exemplo é a decomposição do peróxido de benzoíla: $(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2C_6H_5COO\cdot$. Na etapa de adição $R\cdot + M \rightarrow RM\cdot$, com constante de velocidade k_a , $R\cdot$ se adiciona ao monômero. Nas etapas de propagação, com constantes de velocidade $k_{p1}, k_{p2}, \dots$, os monômeros vão sendo adicionados, aumentando a cadeia. Nas etapas de terminação, as cadeias se combinam para produzir moléculas de polímero. Em alguns casos, a terminação ocorre principalmente pela transferência de um átomo de H entre $RM_n\cdot$ e $RM_m\cdot$ (*desproporcionamento*) para produzir duas moléculas de polímero, uma das quais tem uma ligação dupla terminal.

Para simplificar, supomos que as reatividades dos radicais são independentes do tamanho, de modo que todas as etapas de propagação têm as mesmas constantes de velocidade, que chamamos de k_p :

$$k_{p1} = k_{p2} = \dots \equiv k_p$$

(Para a discussão dessa aproximação, veja *Allcock e Lampe*, pp. 283-284.) Além disso, admitimos que o tamanho do radical não afeta as constantes de velocidade de terminação. Entretanto, $k_{t,mn}$ depende se m é igual a n ou não. As velocidades $d[RM_{m+n}R]/dt$ e $d[RM_{2n}R]/dt$ para as reações de terminação elementares $RM_m\cdot + RM_n\cdot \rightarrow RM_{m+n}R$ e $2RM_n\cdot \rightarrow RM_{2n}R$ são proporcionais à velocidade com que os radicais que reagem se encontram uns com os outros por unidade de volume de solução. Assim como a velocidade de colisão por unidade de volume Z_{bb} é obtida da Eq. (14.64) fazendo-se $c = b$ em Z_{bc} e multiplicando por $\frac{1}{2}$, a velocidade de encontro por unidade de volume para radicais iguais contém um fator extra de $\frac{1}{2}$ quando se compara com a velocidade de encontro por unidade de volume de radicais diferentes. Logo, a constante de velocidade para a terminação entre radicais iguais é $\frac{1}{2}$ da constante de velocidade para a terminação entre radicais diferentes: $k_{t,mn} = \frac{1}{2}k_{t,mn}$ para $m \neq n$. Sendo k_t a constante de velocidade de terminação para radicais iguais, temos

$$k_t = k_{t,mn} \text{ para todo } n \quad \text{e} \quad k_{t,mn} = 2k_t \text{ para } m \neq n \quad (16.96)$$

A velocidade r_M de consumo do monômero é

$$\begin{aligned} r_M &= -d[M]/dt = k_a[R\cdot][M] + k_p[RM\cdot][M] + k_p[RM_2\cdot][M] + \dots \\ -\frac{d[M]}{dt} &\approx k_p[M] \sum_{n=0}^{\infty} [RM_n\cdot] \equiv k_p[M][R_{\text{tot}}\cdot] \end{aligned} \quad (16.97)$$

na qual $[R_{\text{tot}}\cdot]$ é a concentração total de todos os radicais. Como existem centenas ou milhares de termos significativos em (16.97), a aproximação de mudar k_a para k_p no primeiro termo não provoca nenhuma consequência.

Para determinar $[R_{\text{tot}}\cdot]$ e, portanto, $-d[M]/dt$, aplicamos a aproximação do estado estacionário a cada radical: $d[R\cdot]/dt = 0$, $d[RM\cdot]/dt = 0$, $d[RM_2\cdot]/dt = 0$, ... A adição dessas equações dá

$$d[R_{\text{tot}}\cdot]/dt = 0 \quad (16.98)$$

na qual $[R_{\text{tot}}\cdot] \equiv \sum_{n=0}^{\infty} [RM_n\cdot]$.

Na etapa de adição $R\cdot + M \rightarrow RM\cdot$ e em cada etapa de propagação, um radical é consumido e um radical é produzido. Logo, essas etapas não afetam $[R_{\text{tot}}\cdot]$ e $d[R_{\text{tot}}\cdot]/dt$. Necessitamos, portanto, considerar somente as etapas de iniciação e de terminação na aplicação da condição de estado estacionário $d[R_{\text{tot}}\cdot]/dt = 0$.

A contribuição da etapa de iniciação para $d[R_{\text{tot}} \cdot]/dt$ é igual a $(d[R_{\text{tot}} \cdot]/dt)_i$, a velocidade com que $R \cdot$ é formado na etapa de iniciação. Nem todos os radicais $R \cdot$ iniciam as cadeias de polímeros. Alguns se recombinam com I na “gaiola” de solvente (Seção 16.15) que os envolve, e outros são perdidos ao reagirem com o solvente. Portanto, escrevemos

$$(d[R_{\text{tot}} \cdot]/dt)_i = (d[R \cdot]/dt)_i = 2fk_i[I] \quad (16.99)$$

sendo f a fração de radicais $R \cdot$ que reagem com M . Normalmente, $0,3 < f < 0,8$.

A terminação do radical $RM_n \cdot$ ocorre através de $2RM_n \cdot \rightarrow RM_{2n}R$ ou através de $RM_n \cdot + RM_m \cdot \rightarrow RM_{n+m}R$ com $m = 0, 1, 2, \dots$, mas $m \neq n$. A contribuição da etapa de terminação para a velocidade de desaparecimento dos radicais que contêm n monômeros é

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[RM_n \cdot]}{dt} \right)_t &= -2k_{t,nn}[RM_n \cdot]^2 - k_{t,mm}[RM_n \cdot] \sum_{m \neq n} [RM_m \cdot] \\ &= -2k_t[RM_n \cdot] \sum_{m=0}^{\infty} [RM_m \cdot] = -2k_t[RM_n \cdot][R_{\text{tot}} \cdot] \end{aligned} \quad (16.100)$$

na qual (16.96) foi usada. A velocidade total de consumo de radicais na etapa de terminação é determinada realizando-se a soma sobre (16.100):

$$\left(\frac{d[R_{\text{tot}} \cdot]}{dt} \right)_t = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{d[RM_n \cdot]}{dt} \right)_t = -2k_t[R_{\text{tot}} \cdot] \sum_{n=0}^{\infty} [RM_n \cdot] = -2k_t[R_{\text{tot}} \cdot]^2 \quad (16.101)$$

Somando-se (16.99) e (16.101) e aplicando a aproximação do estado estacionário, temos

$$\begin{aligned} d[R_{\text{tot}} \cdot]/dt &= (d[R_{\text{tot}} \cdot]/dt)_i + (d[R_{\text{tot}} \cdot]/dt)_t = 2fk_i[I] - 2k_t[R_{\text{tot}} \cdot]^2 = 0 \\ [R_{\text{tot}} \cdot] &= (fk_i/k_t)^{1/2}[I]^{1/2} \end{aligned} \quad (16.102)$$

A substituição em (16.97) dá

$$-d[M]/dt = k_p(fk_i/k_t)^{1/2}[M][I]^{1/2} \quad (16.103)$$

A reação é de primeira ordem em relação ao monômero e de ordem $\frac{1}{2}$ em relação ao iniciador.

O **grau de polimerização GP** de uma molécula de polímero é o número de monômeros no polímero. Em um intervalo de tempo muito pequeno dt , durante a reação de polimerização, suponha que 10^4 moléculas de monômero M são consumidas e 10 moléculas de polímero com vários comprimentos de cadeia são produzidas. Devido à aproximação do estado estacionário, as concentrações dos intermediários $RM \cdot$, $RM_2 \cdot$ etc., não estão variando significativamente. Portanto, de acordo com a lei da conservação da matéria, as 10 moléculas de polímero têm que conter um total de 10^4 unidades de monômero, e o grau médio de polimerização durante esse intervalo de tempo é $\langle GP \rangle = 10^4/10 = 10^3$. Vemos que $\langle GP \rangle = -d[M]/d[P_{\text{tot}}]$, sendo $[P_{\text{tot}}]$ a concentração total de moléculas de polímero:

$$\langle GP \rangle = \frac{-d[M]}{d[P_{\text{tot}}]} = \frac{-d[M]/dt}{d[P_{\text{tot}}]/dt} \quad (16.104)$$

Como uma molécula de polímero é formada quando dois radicais se combinam, a velocidade de formação de polímero é metade da velocidade de consumo de radicais na etapa de terminação:

$$d[P_{\text{tot}}]/dt = -\frac{1}{2}(d[R_{\text{tot}} \cdot]/dt)_t = k_t[R_{\text{tot}} \cdot]^2 = fk_i[I] \quad (16.105)$$

na qual (16.101) e (16.102) foram usadas.

A substituição de (16.103) e (16.105) em (16.104) dá

$$\langle GP \rangle = \frac{k_p[M]}{(fk_i k_t)^{1/2}[I]^{1/2}} \quad \text{para terminação por combinação} \quad (16.106)$$

Se o modo dominante de terminação é o desproporcionamento, $\langle GP \rangle$ é metade de (16.106). Uma concentração baixa de iniciador comparada com a do monômero favorece um $\langle GP \rangle$ alto.

As reações de polimerização em fase líquida são geralmente realizadas em temperaturas para as quais k_i está na faixa de 10^{-5} e 10^{-6} s^{-1} . A 50°C , k_i é normalmente igual de 10^6 a $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (os valores altos devem-se à alta reatividade dos radicais entre si), e k_p é frequentemente igual de 10^2 a $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para $[M] = 5 \text{ mol/dm}^3$ e $[I] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$, encontramos que normalmente $[R_{\text{tot}}] = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ e $\langle GP \rangle = 7000$. Além do fato de que $k_i \gg k_p$, a concentração muito baixa de radicais comparada com a dos monômeros faz com que seja muito mais provável um radical reagir com um monômero que com outro radical. Portanto, a cadeia cresce muito de extensão antes que ocorra a terminação.

16.14 REAÇÕES RÁPIDAS

As constantes de velocidade têm um enorme intervalo de valores. Em solução aquosa, a reação elementar de segunda ordem mais rápida conhecida é $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, para a qual $k = 1,4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 25°C . Para as reações em fase gasosa, o limite superior para as constantes de velocidade é fixado pela frequência de colisão. Aplicando (14.63) para Z_{BC} , determinamos (Probl. 16.114) que se a reação ocorre em todas as colisões (isso não é verdade para a maioria das reações), k para a reação elementar $\text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g}) \rightarrow \text{produtos}$ será em torno de $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300 K . Reações de combinação de radicais em fase gasosa (por exemplo, $2\text{Cl}_3\text{C}\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$) frequentemente têm valores de k dessa ordem de grandeza. Não há limite inferior para as constantes de velocidade. As velocidades de reações extremamente lentas podem ser medidas marcando-se radioativamente um reagente, deixando-se a reação ocorrer por algumas semanas, separando-se um produto radioativo da mistura reacional e medindo-se sua radioatividade. Com esse método, constantes de velocidade tão pequenas quanto $10^{-12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ foram medidas e uma reação de primeira ordem com uma meia-vida de 10^5 anos foi acompanhada; veja as referências em E. S. Lewis et al., *J. Org. Chem.*, **34**, 255 (1969).

Métodos Experimentais para Reações Rápidas

Muitas reações são muito rápidas para serem acompanhadas através dos métodos clássicos discutidos na Seção 16.2. Um modo de estudar reações rápidas é com métodos de *fluxo rápido*. Um diagrama esquemático de um sistema de *fluxo contínuo* em fase líquida é dado na Fig. 16.16. Os reagentes A e B são direcionados rapidamente para dentro da câmara de mistura M através do empurrão proporcionado pelos êmbolos das seringas. A mistura ocorre em $\frac{1}{2}$ a 1 ms. A mistura reacional flui então através de um tubo estreito de observação. No ponto P ao longo do tubo mede-se a absorção de luz em um comprimento de onda em que uma espécie absorve para determinar a concentração daquela espécie. Para as reações em fase gasosa, as seringas são substituídas por ampolas dos gases A e B e o fluxo é provocado pelo bombeamento na saída do tubo de observação.

Consideremos que a velocidade com que a mistura flui através do tubo de observação seja v e que a distância entre a câmara de mistura M e o ponto de observação P seja x . A seguir, a regra “distância é igual a velocidade vezes tempo” dá o tempo t , após a reação ter começado, como $t = x/v$. Para um valor típico de $v = 1000 \text{ cm/s}$ e $x = 10 \text{ cm}$, a observação em P fornece a concentração de uma espécie 10 ms depois da reação de começado. Como a mistura no ponto P é continuamente repostada com reagentes recentemente misturados, as concentrações das espécies permanecem constantes em P. Variando a distância de observação x e a velocidade de fluxo v , obtém-se as concentrações dos reagentes em diversos tempos.

Uma modificação do método do fluxo contínuo é o método de *fluxo interrompido* (Fig. 16.17). Neste caso, os reagentes são misturados em M e rapidamente fluem através do tubo

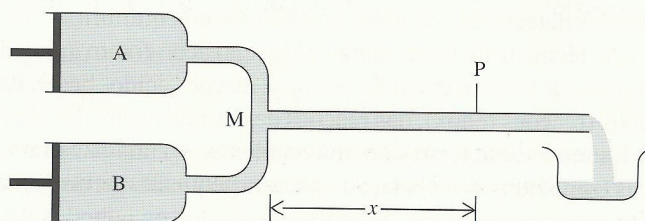
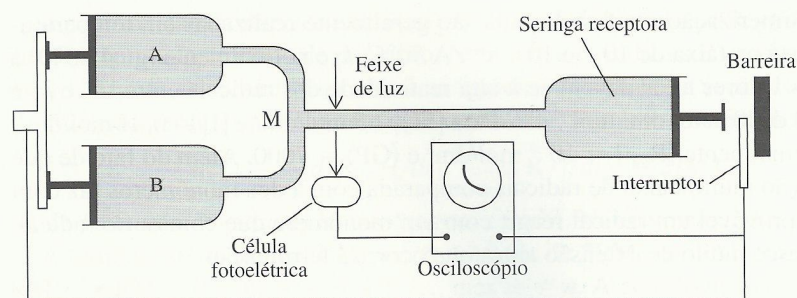


Figura 16.16

Um sistema de fluxo contínuo com rápida mistura de reagentes.

Figura 16.17

Um sistema de fluxo interrompido.



de observação para dentro da seringa de recepção, empurrando seu êmbolo contra uma barreira e, por isso, parando o fluxo. Esse êmbolo também atinge um interruptor que faz parar o motor, que empurra o êmbolo, e dispara a varredura do osciloscópio. Observa-se a absorção da luz em P como uma função do tempo, usando-se uma célula fotoelétrica, que converte o sinal da luz em um sinal elétrico que é visto na tela do osciloscópio. Devido à mistura e ao fluxo rápidos, e à curta distância entre M e P, a reação é observada praticamente a partir do seu início. O método de fluxo interrompido é, na realidade, um método estático com mistura rápida, em vez de um método de fluxo. O método de fluxo interrompido requer somente amostras muito pequenas (da ordem de 0,1 mL), e é largamente empregado para estudar reações rápidas catalisadas por enzimas e dobramento de proteínas.

O método de *fluxo com extinção* é um método de fluxo em que depois que a mistura reacional fluiu pelo tubo por uma certa distância, a reação é interrompida pela adição de uma substância química apropriada, permitindo, assim, que um método lento seja empregado para analisar a composição da mistura reacional.

Os métodos de fluxo contínuo e de fluxo interrompido são adequados para reações com meia-vidas na faixa de 10^1 a 10^{-3} s.

A principal limitação nas técnicas de fluxo rápido se deve ao tempo necessário para misturar os reagentes. O problema da mistura é eliminado nos métodos de *relaxação*. Nesse caso, trabalha-se com um sistema reacional em equilíbrio e subitamente altera-se uma das variáveis que determina a posição de equilíbrio. Determinam-se então as constantes de velocidade acompanhando-se o sistema para sua nova posição de equilíbrio. Detalhes do cálculo serão dados posteriormente nesta seção. Os métodos de relaxação são úteis principalmente para reações em fase líquida. O significado científico de **relaxação** é a aproximação de um sistema para uma nova posição de equilíbrio depois que ele foi perturbado.

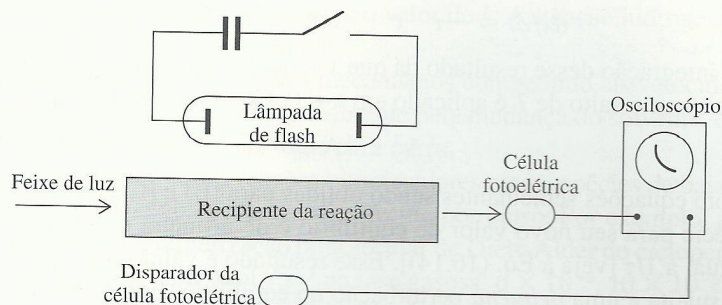
O método mais comum de relaxação é o *método do salto de temperatura* (abreviatura em inglês, *T-jump*). Nesse caso, descarrega-se abruptamente um capacitor de alta voltagem através da solução, elevando sua temperatura de T_1 até T_2 em aproximadamente $1 \mu\text{s}$ ($1 \text{ microssegundo} = 10^{-6} \text{ s}$). Normalmente, $T_2 - T_1$ vai de 3 K até 10 K. A descarga do capacitor dispara a varredura do osciloscópio, que mostra a absorção de luz da solução como uma função do tempo, como no método de fluxo interrompido. O traço do osciloscópio é fotografado. Outro modo de aquecer a solução é com radiação infravermelha proveniente de um laser pulsado, aumentando dessa maneira T de 10 ou 20 K em poucos nanossegundos. Esse método foi empregado para estudar a cinética do dobramento e desdobramento de proteínas. Desde que ΔH° não seja zero, a Eq. (11.32) mostra que a constante de equilíbrio $K(T_2)$ difere de $K(T_1)$.

No método de *salto de pressão*, uma súbita mudança na P desloca o equilíbrio [veja Eq. (11.33)]. No método do *salto de campo elétrico*, um campo elétrico subitamente aplicado desloca o equilíbrio de uma reação que envolve uma mudança no momento de dipolo total.

Uma limitação nos métodos de relaxação é que a reação tem que ser reversível, com quantidades detectáveis de todas as espécies no equilíbrio.

As técnicas de fluxo rápido e de relaxação foram aplicadas para medir as velocidades das reações de transferência de prótons (reações ácido-base), das reações de transferência de elétrons (reações redox), das reações de complexação, das reações de formação de pares iônicos e das reações de formação de complexos enzima-substrato.

Os métodos de relaxação aplicam pequenas perturbações a um sistema e não geram novas espécies químicas. A fotólise de flash e os métodos de onda de choque aplicam grandes

**Figura 16.18**

Um experimento de fotólise de flash.

perturbações a um sistema, por isso gerando uma ou mais espécies reativas cujas reações são então acompanhadas.

Na *fotólise de flash* (Fig. 16.18), expõe-se um sistema gasoso ou líquido a um flash de curta duração e alta intensidade de luz visível ou ultravioleta. Moléculas que absorvem a luz se dissociam em radicais ou são excitadas para estados de alta energia. As reações dessas espécies são seguidas pela medida da absorção da luz. A varredura do osciloscópio na Fig. 16.18 é disparada por uma célula fotoelétrica que detecta a luz proveniente do flash. Com uma lâmpada de flash, o flash de luz dura aproximadamente $10 \mu\text{s}$. O uso de um laser em vez de uma lâmpada de flash normalmente dá um pulso de 10 ns de duração ($1 \text{ nanossegundo} = 10^{-9} \text{ s}$). Com técnicas especiais podemos gerar um pulso de luz de laser com a duração inacreditavelmente curta de $0,1 \text{ ps}$ ($1 \text{ picossegundo} = 10^{-12} \text{ s}$), permitindo que a velocidade de processos na faixa de picossegundos possa ser estudada. A espectroscopia de picossegundo é empregada para estudar os mecanismos de fotossíntese e de visão.

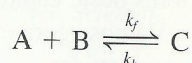
Em um *tubo de ondas de choque*, a mistura gasosa em baixa pressão é separada por um fino diafragma de um gás inerte em alta pressão. O diafragma é perfurado, fazendo com que uma onda de choque se desloque ao longo do tubo. O súbito grande aumento na pressão e na temperatura produz estados excitados e radicais livres. As reações dessas espécies são então seguidas pela observação de seus espectros de absorção.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear pode ser usada para medir as velocidade de certas isomerizações rápidas e reações de troca (veja a Seção 20.12).

Cinética de Relaxação

Nos métodos de relaxação, um sistema em equilíbrio sofre uma pequena perturbação que altera a constante de equilíbrio. O sistema então relaxa para sua nova posição de equilíbrio. Vamos agora integrar a lei de velocidade para um caso típico.

Considere a reação *elementar* reversível



na qual as leis de velocidade direta e inversa são $r_f = k_f[A][B]$ e $r_b = k_b[C]$. Admita que a temperatura é subitamente alterada. Em qualquer instante depois do salto de T , temos

$$d[A]/dt = -k_f[A][B] + k_b[C] \quad (16.107)$$

Sejam $[A]_{\text{eq}}$, $[B]_{\text{eq}}$ e $[C]_{\text{eq}}$ as concentrações de equilíbrio na nova temperatura T_2 e $x \equiv [A]_{\text{eq}} - [A]$. Para todo mol de A que reage, 1 mol de B reage e 1 mol de C é formado. Logo, $[B]_{\text{eq}} - [B] = x$ e $[C]_{\text{eq}} - [C] = -x$. Também, $d[A]/dt = -dx/dt$. A Eq. (16.107) se transforma em

$$-dx/dt = -k_f([A]_{\text{eq}} - x)([B]_{\text{eq}} - x) + k_b([C]_{\text{eq}} + x) \quad (16.108)$$

Quando o equilíbrio é alcançado, $d[A]/dt = 0$ e (16.107) dá

$$k_f[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} - k_b[C]_{\text{eq}} = 0 \quad (16.109)$$

Como a perturbação é pequena, o desvio de $[A]$ de seu valor de equilíbrio, isto é, x , é pequeno e $x \ll [A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}$. Considerando (16.109) e desprezando o x dentro do parêntese em (16.108), obtemos

$$dx/dt = -\tau^{-1}x \quad \text{onde } \tau \equiv \{k_f([A]_{\text{eq}} + [B]_{\text{eq}}) + k_b\}^{-1} \quad (16.110)$$

A integração desse resultado dá que $x = x_0 e^{-t/\tau}$, na qual x_0 é o valor de x no instante logo depois que o salto de T é aplicado em $t = 0$. Como $x = [A]_{\text{eq}} - [A] = [C] - [C]_{\text{eq}}$, temos

$$[A] - [A]_{\text{eq}} = ([A]_0 - [A]_{\text{eq}}) e^{-t/\tau}$$

com equações semelhantes sendo obtidas para $[B]$ e $[C]$. Assim, a aproximação de cada espécie para seu novo valor de equilíbrio é de primeira ordem com constante de velocidade igual a $1/\tau$ [veja a Eq. (16.14)]. Esse resultado é válido para qualquer reação elementar que é sujeita a uma *pequena* perturbação no equilíbrio. Entretanto, a definição de τ depende da estequiometria da reação elementar. Veja o Probl. 16.88 para outro exemplo. A constante τ é denominada *tempo de relaxação*; τ é o tempo que leva para a diferença $[A] - [A]_{\text{eq}}$ cair a $1/e$ do seu valor inicial.

EXEMPLO 16.11 Relaxação

Para a reação elementar $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, o tempo de relaxação foi medido como $36 \mu\text{s}$ a 25°C . Determine k_f .

A reação tem a forma $A + B \rightleftharpoons C$, de modo que o tratamento precedente se aplica. As Eqs. (16.110) e (16.109) dão

$$\tau^{-1} = k_f([H^+]_{\text{eq}} + [OH^-]_{\text{eq}}) + k_b \quad \text{e} \quad k_b[H_2O]_{\text{eq}} = k_f[H^+]_{\text{eq}}[OH^-]_{\text{eq}}$$

Eliminando k_b e usando $[OH^-]_{\text{eq}} = [H^+]_{\text{eq}}$, obtemos

$$\tau^{-1} = k_f(2[H^+]_{\text{eq}} + [H^+]_{\text{eq}}^2/[H_2O]_{\text{eq}})$$

Considerando $[H^+]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ e $[H_2O]_{\text{eq}} = 55,5 \text{ mol/dm}^3$, determinamos que $k_f = 1,4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Exercício

Se a temperatura da água pura é subitamente aumentada de 20°C para 25°C a 1 atm, quanto tempo levará para $[H^+]$ alcançar $0,99 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$? $10^{14} K_{\text{e,w}}^\circ$ é igual a 1,00 a 25°C e igual a 0,67 a 20°C . (Resposta: $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}$.)

16.15 REAÇÕES EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS

A maioria das ideias das seções anteriores deste capítulo se aplica tanto à cinética em fase gasosa como à cinética em fase líquida. Vamos agora examinar os aspectos relacionados exclusivamente com as reações em soluções líquidas.

Efeitos do Solvente sobre as Constantes de Velocidade

A diferença entre uma reação em fase gasosa e uma reação em fase líquida é a presença do solvente. A velocidade de reação pode depender fortemente do solvente usado. Por exemplo, as constantes de velocidade, a 25°C , para a reação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^-$ em três diferentes solventes são $0,00005$, $0,00014$ e $0,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em HC(O)NH_2 , HC(O)N(H)CH_3 e $\text{HC(O)N(CH}_3)_2$, respectivamente. Assim, a constante de velocidade k para uma dada reação é uma função do solvente bem como da temperatura.

Os efeitos do solvente sobre a velocidade das reações têm muitas origens. As espécies reagindo geralmente estão **solvatadas** (isto é, estão ligadas a uma ou mais moléculas de solvente) e o grau de solvatação depende da natureza do solvente, que, portanto, afeta o valor de k . Certos solventes podem catalisar a reação. A maioria das reações em solução envolve íons ou moléculas polares como reagentes ou intermediários de reação e, nesse caso, as forças eletrostáticas entre as espécies reagindo dependem da constante dielétrica do solvente. A velocidade das reações muito rápidas em solução pode ser limitada pela velocidade com que duas moléculas de reagente podem se difundir através do solvente para uma encontrar

a outra. Nesse caso, a viscosidade do solvente influencia o valor de k . A ligação hidrogênio entre o solvente e o reagente pode afetar o valor de k .

Para uma reação que pode ocorrer através de dois mecanismos competindo, as velocidades desses mecanismos podem ser afetadas de modo diferente pela mudança do solvente, de maneira que o mecanismo pode diferir de um solvente para outro.

Para certas reações unimoleculares e certas reações bimoleculares entre espécies de baixa polaridade, k é praticamente constante ao se trocar um solvente por outro. Por exemplo, as constantes de velocidade a 50°C para a dimerização bimolecular de Diels-Alder do ciclopentadieno ($2C_5H_6 \rightarrow C_{10}H_{12}$) são $6 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na fase gasosa; 6×10^{-6} , 10×10^{-6} e $20 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nos solventes CS_2 , C_6H_6 e C_2H_5OH , respectivamente.

Quando o solvente é um reagente, geralmente não é possível determinar a ordem em relação ao solvente.

Reações iônicas

Na cinética em fase gasosa, as reações envolvendo íons são raras. As reações iônicas são abundantes em solução. A diferença é devido à solvatação dos íons em solução, que reduz bruscamente o ΔH° (e, portanto, ΔG°) para a ionização.

As reações iônicas em fase gasosa ocorrem quando a energia necessária para ionizar as moléculas é fornecida por fontes externas. Em um espectrômetro de massa, o bombardeio por um feixe de elétrons desprende elétrons das moléculas em fase gasosa, de modo que a cinética de reações iônicas em gases pode ser estudada em um espectrômetro de massa. Na atmosfera superior da Terra, a absorção de luz produz íons O_2^+ , N_2^+ , O^+ e He^+ , que reagem a seguir. Em gases a 10^4 K e acima, as colisões produzem ionização significativa. Esse gás é denominado **plasma** (exemplos de plasma incluem os relâmpagos e as atmosferas estelares).

Informação a respeito dos efeitos de um solvente sobre uma reação iônica pode ser obtida estudando-se uma reação em fase gasosa utilizando uma técnica chamada *ressonância ciclotrônica de íons* (sigla em inglês ICR) e comparando os resultados com aqueles obtidos em solução. Por exemplo, para estudar a reação em fase gasosa $Cl^- + CH_3Br \rightarrow CH_3Cl + Br^-$, passa-se um pulso de elétrons através de vapor de CCl_4 para produzir íons Cl^- . O vapor de CH_3Br é então introduzido. Depois de um determinado intervalo de tempo, a quantidade de Cl^- presente é determinada medindo-se a quantidade de energia que esses íons absorvem proveniente de um campo elétrico oscilante enquanto os íons se movem em trajetórias circulares em um campo magnético aplicado.

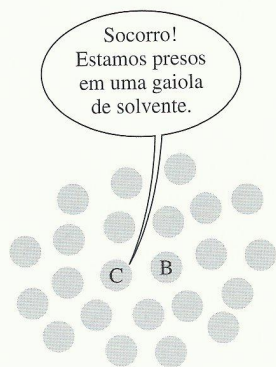
Determina-se que a constante de velocidade para a reação $Cl^- + CH_3Br \rightarrow CH_3Cl + Br^-$ em fase gasosa é 3×10^9 vezes a que se obtém em acetona e 10^{15} vezes a velocidade em água. Em água, as camadas de solvatação em torno das espécies Cl^- e CH_3Br têm que ser parcialmente destruídas antes que essas espécies possam entrar em contato, e isso requer uma quantidade substancial de energia de ativação, fazendo com que a reação seja muito mais lenta que em fase gasosa. A reação é mais rápida em acetona que em água porque o grau de solvatação é menor em acetona. Para mais informações sobre ICR, veja R. T. McIver, *Scientific American*, Nov. 1980, p. 186; Bernasconi, pt. I, cap. XIV.

Para reações iônicas em solução, os coeficientes de atividade têm que ser usados na análise dos dados cinéticos (Seção 16.10). Como os coeficientes de atividade são frequentemente desconhecidos, adiciona-se uma quantidade substancial de um sal inerte para manter a força iônica (e, portanto, os coeficientes de atividade) praticamente constante durante a reação. As constantes de velocidade aparente obtidas dependem então da força iônica.

Muitas reações iônicas em solução são extremamente rápidas; veja a discussão a seguir sobre reações controladas por difusão.

Encontros, Colisões e o Efeito Gaiola

Em um gás, em pressões baixas ou moderadas, as moléculas estão distantes e se movem livremente entre colisões. Em um líquido, há pouco espaço vazio entre as moléculas e elas não podem se mover livremente. Pelo contrário, uma dada molécula pode ser vista como estando envolvida por uma **gaiola** formada por outras moléculas. Essa molécula vibra contra as “paredes” dessa gaiola muitas vezes antes que ela “escape” através das moléculas empacotadas que a rodeiam e se difunda para fora da gaiola. Desse modo, a estrutura de um líquido lembra, de alguma maneira, a estrutura de um sólido.

**Figura 16.19**

Moléculas de B e C em uma gaiola de solvente.

Essa mobilidade reduzida nos líquidos dificulta que duas moléculas reativas do soluto, B e C, se aproximem entre si na solução. Entretanto, uma vez que B e C se encontram, elas estarão envolvidas por uma gaiola de moléculas de solvente que as mantém próximas uma da outra por um relativamente longo período de tempo, durante o qual elas colidem repetidamente uma com a outra e com as paredes da gaiola de moléculas de solvente. Um processo no qual B e C se difundem juntas até tornarem-se vizinhas é denominado **encontro**. Cada encontro em solução envolve muitas *colisões* entre B e C enquanto elas permanecem presas na gaiola de solvente (Fig. 16.19). Em um gás, não há nenhuma distinção entre uma colisão e um encontro.

Cálculos teóricos indicam que na água à temperatura ambiente, duas moléculas em uma gaiola de solvente colidirão de 20 a 200 vezes entre si antes que se difundam para fora da gaiola. [Veja Tabela I em A. J. Benesi, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4926 (1982).] O número de colisões por encontro será tão maior quanto maior for a viscosidade do solvente. Embora a velocidade de encontros por unidade de volume entre pares de moléculas do soluto em uma solução líquida seja muito menor que a correspondente frequência de colisões em um gás, o efeito compensador de um grande número de colisões por encontro na solução faz com que a frequência de colisões seja aproximadamente a mesma em solução e em um gás para concentrações comparáveis de reagentes. A evidência direta disso é o fato de as constantes de velocidade permanecerem aproximadamente constantes para certas reações ao passar da fase gasosa para a solução (veja os dados mostrados anteriormente para a dimerização do C_5H_6). Embora a frequência de colisões seja aproximadamente a mesma em um gás e em solução, o padrão de colisões é muito diferente; em solução, as colisões são agrupadas em conjuntos, com intervalos de tempo curtos entre colisões sucessivas dentro de um mesmo conjunto e intervalos de tempo longos entre sucessivos conjuntos de colisões (Fig. 16.20).

Qual a evidência existente para o efeito de gaiola? Em 1961, Lyon e Levy decompuseram fotoquimicamente misturas das espécies isotópicas CH_3NNCH_3 e CD_3NNCD_3 . A absorção de luz dissocia as moléculas em N_2 e $2CH_3$ ou $2CD_3$. Os radicais metila, então, se combinam para dar etano. Quando a reação foi realizada em fase gasosa, o etano formado consistiu em CH_3CH_3 , CH_3CD_3 e CD_3CD_3 , em proporções que indicavam uma mistura aleatória de CH_3 e CD_3 antes da recombinação. Quando a reação foi realizada em isoctano, um solvente inerte, somente CH_3CH_3 e CD_3CD_3 foram obtidos. A ausência de CH_3CD_3 mostrou que os dois radicais metila formados a partir de uma dada molécula original foram mantidos juntos pela gaiola de solvente até que se recombinassem.

Reações Controladas por Difusão

Suponha que a energia de ativação para a reação elemental bimolecular $B + C \rightarrow \text{produtos}$ em solução seja muito baixa, de modo que existe uma probabilidade significativa de que ocorra a reação em cada colisão. Como cada encontro em solução consiste em muitas colisões, pode ser que B e C reajam toda vez que um encontre o outro. A velocidade de reação seria então dada pela velocidade de encontros de B-C e a velocidade de reação será determinada exclusivamente pela rapidez com que B e C podem se difundir na direção um do outro através do solvente. Uma reação que ocorre toda vez que B e C se encontram em solução é denominada **reação controlada por difusão**.

Em 1917, Smoluchowski obteve a seguinte expressão teórica para a constante de velocidade k_D da reação elemental controlada por difusão $B + C \rightarrow \text{produtos}$:

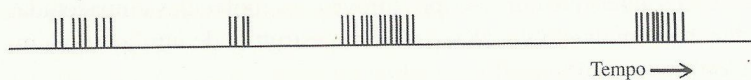
$$k_D = 4\pi N_A(r_B + r_C)(D_B + D_C) \quad \text{em que } B \neq C, \text{ não iônica} \quad (16.111)$$

Nesse caso, N_A é o número de Avogadro, r_B e r_C são os raios das moléculas B e C (admitidas como esféricas, por simplicidade), e D_B e D_C são os coeficientes de difusão (Seção 15.4) de B e C no solvente. Para a obtenção de (16.111), veja a Seção 22.8.

As velocidades $d[E]/dt$ das reações elementares controladas por difusão $B + C \rightarrow E + F$ e $B + B \rightarrow E + G$ são cada uma delas proporcionais à velocidade de encontros por unidade

Figura 16.20

Padrão de colisões em um líquido.



de volume. (A constante de proporcionalidade é $1/N_A$, que converte de moléculas para mols.) Da mesma forma que a frequência de colisões por unidade de volume Z_{bb} da Eq. (14.64) é obtida considerando-se $c = b$ em Z_{bc} e multiplicando por $\frac{1}{2}$, a velocidade de encontros por unidade de volume para moléculas iguais contém um fator extra igual a $\frac{1}{2}$ quando é comparada com a velocidade de encontros por unidade de volume para moléculas diferentes. Logo, a constante de velocidade de reação envolvendo moléculas iguais, controlada por difusão, é obtida multiplicando-se (16.111) por $\frac{1}{2}$:

$$k_D = 2\pi N_A(r_B + r_C)(D_B + D_C) \quad \text{em que } B = C, \text{ não iônica} \quad (16.112)$$

na qual $r_B = r_C$ e $D_B = D_C$.

As Eqs. (16.111) e (16.112) se aplicam quando B e C não têm carga elétrica. Entretanto, se B e C são íons, a atração ou repulsão coulombiana forte claramente afetará a velocidade de encontros. Em 1942, Debye mostrou que para reações iônicas controladas por difusão em soluções muito diluídas

$$k_D = 4\pi N_A(r_B + r_C)(D_B + D_C) \frac{W}{e^W - 1} \quad \text{em que } B \neq C, \text{ iônica} \quad (16.113)$$

$$W = \frac{z_B z_C e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT(r_B + r_C)}$$

Nessa definição de W são consideradas unidades do SI, ϵ_r é a constante dielétrica do solvente, z_B e z_C são os números de carga de B e C, k é a constante de Boltzmann, e é a carga do próton e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. $r_B + r_C$ é o mesmo que a na equação de Debye-Hückel (10.67). Como a normalmente situa-se entre 3 e 8 Å, um valor razoável para $r_B + r_C$ é 5 Å = 5×10^{-10} m. Usando valores no SI de k , e , ϵ_0 e o valor $\epsilon_r = 78,4$ para a água, a 25°C, determina-se que para a H_2O a 25°C e $r_B + r_C = 5$ Å:

z_B, z_C	1, 1	2, 1	2, 2	1, -1	2, -1	2, -2	3, -1
$W/(e^W - 1)$	0,45	0,17	0,019	1,9	3,0	5,7	4,3

As Eqs. (16.111) a (16.113) estabelecem limites nas constantes de velocidade para as reações em solução. Para testá-las, necessitamos de reações com energia de ativação praticamente zero. A recombinação de dois radicais para formar uma molécula estável tem $E_a \approx 0$. Usando fotólise de flash, podemos produzir tais espécies em solução e medir sua velocidade de recombinação. Um teste preciso das equações para k_D geralmente não é possível, pois os coeficientes de difusão de tais radicais em solução não são conhecidos. Entretanto, D_B e D_C podem ser estimados em analogia com espécies estáveis tendo estruturas semelhantes. As reações de recombinação estudadas incluem $I + I \rightarrow I_2$ em CCl_4 , $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ em H_2O e $2CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6$ em cicloexeno. As velocidades de recombinação de radicais em solução estão geralmente em boa concordância com os valores teóricos calculados para reações controladas por difusão.

Para decidir se uma reação é controlada por difusão, comparamos o k observado com o k_D calculado a partir de uma das equações anteriores. Constantes de velocidade para muitas reações rápidas em solução foram medidas aplicando-se técnicas de relaxação. Reações de H_3O^+ com bases (por exemplo, OH^- , $C_2H_3O_2^-$) são controladas por difusão. A maioria das reações de terminação em polimerizações por radicais livres em fase líquida (Seção 16.13) é controlada por difusão. A maioria das reações do elétron hidratado $e^-(aq)$, produzido pela irradiação de uma solução aquosa com um breve pulso de elétrons de alta energia ou raios X, é controlada por difusão.

As Eqs. (16.111) a (16.113) para k_D podem ser simplificadas usando-se a equação de Stokes-Einstein (15.37) relacionando o coeficiente de difusão de uma molécula com a viscosidade do meio em que ela se move através de: $D_B \approx kT/6\pi\eta r_B$ e $D_C \approx kT/6\pi\eta r_C$, em que η é a viscosidade do solvente e k é a constante de Boltzmann. A Eq. (16.111) se transforma em

$$k_D \approx \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r_B + r_C)^2}{r_B r_C} = \frac{2RT}{3\eta} \left(2 + \frac{r_B}{r_C} + \frac{r_C}{r_B} \right) \quad \text{em que } B \neq C, \text{ não iônica}$$

O valor de $2 + r_B/r_C + r_C/r_B$ é bem insensível à razão r_B/r_C . Como o tratamento é aproximado, podemos também considerar $r_B = r_C$ de modo a obter

$$k_D \approx \begin{cases} 8RT/3\eta & \text{em que } B \neq C, \text{ não iônica} \\ 4RT/3\eta & \text{em que } B = C, \text{ não iônica} \end{cases} \quad (16.114)$$

$$(16.115)$$

Para a água, a 25°C , $\eta = 8,90 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e a substituição em (16.114) dá $k_D \approx 0,7 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para uma reação controlada por difusão de espécies não iônicas com $B \neq C$. O fator $W/(e^W - 1)$ multiplica k_D de 2 até 10 para íons de cargas contrárias e de 0,5 até 0,01 para íons de mesma carga. Assim, k_D varia de 10^8 a $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em água, a 25°C , dependendo das cargas e tamanhos das espécies reagindo.

A maioria das reações em solução líquida não é controlada por difusão. Ao contrário, somente uma pequena fração de encontros leva à reação. Tais reações são ditas serem **controladas quimicamente**, pois suas velocidades dependem da probabilidade de que um encontro leve a uma reação química.

Energias de ativação

Reações em fase gasosas são normalmente estudadas em temperaturas acima de 1500 K , enquanto reações em solução são estudadas até 400 ou 500 K . Logo, reações com energias de ativação elevadas avançarão com velocidades desprezíveis em solução. Portanto, a maioria das reações observadas em solução tem energias de ativação na faixa de 2 a 35 kcal/mol (8 a 150 kJ/mol), comparadas com -3 a 100 kcal/mol (-15 a 400 kJ/mol) para reações em fase gasosa. A regra de dobrar ou triplicar o valor a cada 10°C (Seção 16.8) indica que muitas reações em solução têm E_a na faixa de 13 a 20 kcal/mol .

Para uma reação controlada por difusão de espécies não iônicas, as Eqs. (16.114), (16.115) e (16.68) mostram que E_a depende de $\eta^{-1} d\eta/dT$. Para a água, a 25°C e 1 atm , encontra-se (Probl. 16.91) uma previsão teórica de que $E_a \approx 4\frac{1}{2} \text{ kcal/mol} = 19 \text{ kJ/mol}$ para essas reações.

16.16 CATÁLISE

Um **catalisador** é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação e pode ser recuperado quimicamente inalterado ao final da reação. A velocidade de uma reação depende das constantes de velocidade das etapas elementares do mecanismo de reação. Um catalisador fornece um mecanismo alternativo que é mais rápido que o mecanismo em sua ausência. Além disso, embora o catalisador participe do mecanismo, ele tem que ser regenerado. Um esquema simples para uma reação catalisada é



na qual C é o catalisador, R_1 e R_2 são reagentes, P_1 e P_2 são produtos e I é um intermediário. O catalisador é consumido para formar um intermediário, que então reage para regenerar o catalisador e dar os produtos. O mecanismo (16.116) é mais rápido que o mecanismo na ausência de C . Na maioria dos casos, o mecanismo catalisado tem uma energia de ativação mais baixa que o não catalisado. Em alguns casos, o mecanismo catalisado tem uma E_a mais alta (e um fator A maior); veja J. A. Campbell, *J. Chem. Educ.*, **61**, 40 (1984).

Um exemplo de (16.116) é o mecanismo (16.7). Em (16.7), R_1 é o O_2 , R_2 é o SO_2 , o catalisador C é o NO , o intermediário I é o NO_2 , não há P_1 , e P_2 é o SO_3 . Outro exemplo é (16.117); veja mais adiante, em que o catalisador é o Cl e o intermediário é o ClO . Em muitos casos, o mecanismo catalisado tem várias etapas e mais que um intermediário.

Na **catálise homogênea**, a reação catalisada ocorre em uma fase. Na **catálise heterogênea** (Seção 16.19), ela ocorre na interface entre duas fases.

A constante de equilíbrio para a reação global $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P_1 + P_2$ é determinada por ΔG° (de acordo com $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$) e é, portanto, independente do mecanismo de reação. Logo, um catalisador não pode alterar a constante de equilíbrio de uma reação. Consequentemente, o catalisador para uma reação direta tem que ser também o catalisador para a reação inversa. Observe que o inverso do mecanismo (16.116) fornece um mecanismo no

qual o catalisador é consumido para produzir um intermediário que, então, reage para regenerar o catalisador. Como a hidrólise de ésteres é catalisada pelo H_3O^+ , a esterificação de alcoóis tem que ser catalisada também pelo H_3O^+ .

Embora um catalisador não possa alterar a constante de equilíbrio, um catalisador homogêneo pode alterar a composição de equilíbrio de um sistema. A constante de equilíbrio em função da fração molar é $K^\circ = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$, no qual $a_i = \gamma_i x_i$. Um catalisador presente na mesma fase que os reagentes e produtos mudará os coeficientes de atividade γ_i . A menos que a mudança nos valores de γ_i dos reagentes e produtos se compensem, a presença do catalisador homogêneo mudará as frações molares de equilíbrio para os reagentes e os produtos. Como um catalisador está normalmente presente em pequenas quantidades, seu efeito sobre a composição de equilíbrio é geralmente pequena.

A lei de velocidade para uma reação catalisada homogeneamente frequentemente tem a forma

$$r = k_0[A]^\alpha \cdots [L]^\lambda + k_{\text{cat}}[A]^{\alpha'} \cdots [L]^{\lambda'}[\text{cat.}]^\sigma$$

na qual k_0 é a constante de velocidade na ausência de catalisador ($[\text{cat.}] = 0$) e k_{cat} é a constante de velocidade para um mecanismo catalisado. A ordem em relação ao catalisador normalmente é 1. Se o abaixamento de E_a é substancial, o primeiro termo em r é desprezível comparado com o segundo, a menos que $[\text{cat.}]$ seja extremamente pequena. As energias de ativação para as reações catalisadas e não catalisadas podem ser determinadas a partir das dependências de k_0 e k_{cat} em relação à temperatura. A reação $2\text{H}_2\text{O}_2(aq) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ tem as seguintes energias de ativação: 17 kcal/mol quando não é catalisada; 10 kcal/mol quando é catalisada pelo Fe^{2+} ; 12 kcal/mol quando é catalisada por partículas de Pt coloidais; 2 kcal/mol quando é catalisada pela enzima catalase do fígado. A partir do último exemplo na Seção 16.8, uma diminuição de 17 para 2 kcal/mol em E_a aumenta a constante de velocidade na temperatura ambiente de um fator de $(5,4)^{15} = 10^{11}$, admitindo que o fator A não é significativamente alterado.

Muitas reações em solução são catalisadas por ácidos ou bases ou por ambos. A hidrólise de ésteres é catalisada por H_3O^+ e por OH^- (mas não por outros ácidos ou bases de Brønsted). A lei de velocidade para a hidrólise de ésteres geralmente tem a forma

$$r = k_0[\text{RCOOR}'] + k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOOR}'] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-][\text{RCOOR}']$$

na qual as constantes de velocidade incluem a concentração da água elevada a potências desconhecidas. Rigorosamente falando, o OH^- não é um catalisador na hidrólise de ésteres, mas um reagente, já que reage com o produto RCOOH .

Uma **reação autocatalítica** é uma reação em que um produto acelera a reação. Um exemplo é a hidrólise de ésteres catalisada por H_3O^+ , $\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$; nesse caso, o H_3O^+ proveniente da ionização do produto RCOOH aumenta a concentração de H_3O^+ à medida que a reação avança, e isso tende a acelerar a reação. Outra espécie de autocatalise ocorre na reação elementar $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + 2\text{A}$. A lei de velocidade é $r = k[\text{A}][\text{B}]$. Durante a reação, a concentração de A aumenta e esse aumento compensa a diminuição de r devido à diminuição de $[\text{B}]$. Um exemplo importante é uma bomba atômica. Nesse caso, A é um nêutron. A sequência de reação $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ seguida por $\text{C} + \text{E} \rightarrow 2\text{A} + \text{F}$ é autocatalítica.

Para certas reações complexas que contêm etapas que são reações autocatalíticas, observam-se repetidas oscilações das concentrações de uma ou mais espécies (intermediários ou catalisadores) em função do tempo. Em 1921, Bray relatou que a decomposição homogênea em um sistema fechado de H_2O_2 aquoso na presença de IO_3^- e I_2 mostra repetidas oscilações na concentração de I_2 . O trabalho de Bray não foi aceito por muitos químicos que, erroneamente, acreditavam que as oscilações na concentração de uma espécie violaria a segunda lei no sentido de que G tem que diminuir continuamente à medida que uma reação avança para o equilíbrio em um sistema fechado a T e P constantes. Por fim, viu-se que as oscilações na concentração durante uma reação não necessitam violar a segunda lei, e o trabalho experimental de Belousov e Zhabotinskii juntamente com o trabalho teórico de Prigogine e outros nos anos 1950-1970 estabeleceram firmemente a existência de reações oscilantes.

Em um sistema fechado, as oscilações vão desaparecendo à medida que nos aproximamos do equilíbrio. As oscilações podem ser mantidas indefinidamente em um sistema aberto. (Naturalmente, oscilações em torno da posição de equilíbrio em um sistema fechado são

proibidas pela segunda lei. As oscilações observadas ocorrem à medida que G diminui e o sistema se aproxima do equilíbrio.) Se uma mistura reacional oscilando não é agitada, a interação entre a autocatálise e a difusão pode produzir figuras na solução devido às variações espaciais nas concentrações dos intermediários ou catalisadores. Reações oscilantes podem ter considerável importância nos sistemas biológicos (elas podem estar envolvidas em fenômenos como os batimentos cardíacos).

Um **inibidor** (ou *catalisador negativo*) é uma substância que diminui a velocidade de uma reação quando é adicionado em pequenas quantidades. Inibidores podem destruir um catalisador presente no sistema ou podem reagir com intermediários de reação em uma reação em cadeia.

A destruição catalítica do ozônio na estratosfera da Terra (a parte da atmosfera que se estende de 10 ou 15 km até 50 km; Fig. 14.17) é uma das principais preocupações atuais. O ozônio estratosférico é formado quando o O_2 absorve radiação ultravioleta e se dissocia em átomos de O ($O_2 + h\nu \rightarrow 2O$, nos quais $h\nu$ representa um fóton de radiação ultravioleta; veja a Seção 17.2); os átomos de O se combinam com O_2 para formar O_3 ($O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$; veja a Seção 16.12). O O_3 pode se quebrar em O_2 devido à absorção de radiação ultravioleta ($O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$) e por reação com o O ($O_3 + O \rightarrow 2O_2$). O resultado líquido dessas reações é uma concentração de O_3 estratosférico aproximadamente estacionária de algumas partes por milhão. A estratosfera contém somente 10% da massa da atmosfera, mas tem 90% do ozônio da atmosfera.

Em 1974, F. Sherwood Rowland e Mario Molina propuseram que os átomos de Cl catalisam a decomposição do O_3 estratosférico através do mecanismo



A reação líquida é $O_3 + O \rightarrow 2O_2$. O desaparecimento do ozônio é indesejável, pois isso aumentaria a quantidade de radiação ultravioleta que incide sobre as pessoas, aumentando, portanto, a incidência de câncer de pele e cataratas, reduzindo a agricultura, prejudicando alguma vida marinha e alterando o clima.

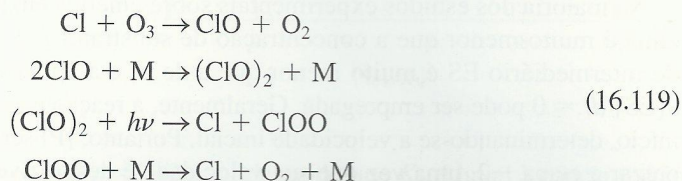
Os clorofluorcarbonos $CFCl_3$ e CF_2Cl_2 foram empregados como fluidos de refrigeração em refrigeradores e ar condicionados, como solventes para limpeza de placas de circuitos eletrônicos e como propelentes para a produção de espumas de isolamento. Quando liberados na atmosfera, esses gases se difundem lentamente para a estratosfera, onde produzem átomos de Cl através da absorção de radiação ultravioleta ($CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl$). Alguns dos átomos de Cl produzidos reagem com CH_4 para gerar HCl . Radicais ClO também produzidos pela primeira reação em (16.117) reagem com NO_2 para dar $ClONO_2$. As reações $Cl + CH_4 \rightarrow CH_3 + HCl$ e $ClO + NO_2 \rightarrow ClONO_2$ armazenam a maioria do cloro estratosférico nas espécies “reservatório” HCl e $ClONO_2$, que não destroem significativamente o O_3 . Assim, se ocorressem somente reações homogêneas em fase gasosa, a destruição do O_3 estratosférico seria mínima. Infelizmente, não é esse o caso.

Durante o inverno antártico (junho a agosto), uma grande parte da Antártica está na escuridão e as temperaturas frias levam à formação de nuvens na estratosfera. As partículas nas nuvens estratosféricas polares (sigla em inglês PSCs) contêm várias combinações de ácido nítrico sólido triidratado (Probl. 12.51), gelo, ácido sulfúrico sólido tetraidratado e uma solução líquida superesfriada de H_2O , HNO_3 e H_2SO_4 [D. Lowe e A. R. MacKenzie, *J. Atmos. Sol. - Terr. Phys.*, **70**, 13 (2008)]. O HCl condensa sobre a superfície das partículas sólidas nas nuvens (PSC), dissolve as partículas das PSC e ocorre a seguinte reação sobre e nas partículas:



Essa reação converte o cloro nas espécies reservatório, HCl e $ClONO_2$, em Cl_2 . Além disso, converte nitrogênio em HNO_3 , que não reage diretamente com Cl ou ClO . Também ocorre a reação $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ sobre a superfície das nuvens. Como o N_2O_5 é uma fonte de NO_2 [lembra (16.8)], a conversão de N_2O_5 em HNO_3 destrói o NO_2 estratosférico. A sedimentação de algumas nuvens estratosféricas para níveis mais baixos da atmosfera remove o nitrogênio da estratosfera.

Quando chega a primavera na Antártica (setembro e outubro), o Sol reaparece e o Cl_2 produzido pela reação (16.118) é facilmente decomposto em átomos de Cl pela radiação ultravioleta. Os átomos de Cl reagem com o O_3 produzindo ClO. Como o NO_2 foi eliminado pelas nuvens estratosféricas do inverno, o ClO não será fixado como ClONO_2 . A concentração de átomos de O na estratosfera da Antártica é muito baixa, de modo que o mecanismo (16.117) contribui com somente cerca de 5% para a destruição observada do O_3 . Aproximadamente 75% da eliminação do O_3 da Antártica é devido ao mecanismo catalítico



no qual M é um terceiro corpo e o número estequiométrico da primeira etapa é 2. A reação líquida para (16.119) é $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$. Cerca de 20% do ozônio da Antártica é perdido devido a um mecanismo envolvendo BrO e ClO. Alguma destruição de ozônio ocorre na estratosfera do Ártico, mas muito menos que sobre a Antártica. A estratosfera do Ártico no inverno tem muito menos nuvens estratosféricas e com tempo de vida muito menor que na estratosfera da Antártica.

Durante setembro e outubro, cerca de 70% do ozônio estratosférico da Antártica é destruído. A destruição é quase totalmente confinada à Antártica por causa da presença do vórtice antártico, um anel de ar circulando rapidamente que tende a isolar a atmosfera da Antártica. Em novembro, o vórtice se rompe e o ar rico em ozônio proveniente de fora da Antártica substitui o ozônio antártico.

Destruição significativa do ozônio estratosférico devido aos clorofluorocarbonos foi observada fora das regiões antártica e ártica. Essas perdas em latitude média são atribuídas (a) ao ar pobre de ozônio proveniente das regiões polares se espalhando para latitudes médias; (b) aos aerossóis estratosféricos constituídos de gotículas de soluções de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, que convertem N_2O_5 em HNO_3 e convertem ClONO_2 e HCl em Cl_2 e HOCl , que se rompem em Cl e ClO devido à radiação ultravioleta proveniente do Sol; (c) ao possível movimento do ar de latitudes médias através de nuvens estratosféricas polares.

Um tratado internacional de 1992 eliminou quase toda a produção de clorofluorocarbonos. Entretanto, a vida longa dos clorofluorocarbonos na atmosfera significa que o buraco de ozônio na Antártica irá durar até aproximadamente 2070.

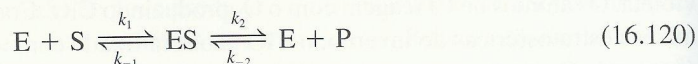
Para saber mais sobre a destruição do ozônio, veja J. W. Anderson *et al.*, *Science*, **251**, 39 (1991); O. B. Toon e R. P. Turco, *Scientific American*, June 1991, pp. 68-74; P. Hamill e O. B. Toon, *Physics Today*, Dec. 1991, pp. 3442; S. Solomon, *Rev. Geophys.*, **37**, 275 (1999).

16.17 CATÁLISE ENZIMÁTICA

A maioria das reações que ocorrem nos organismos vivos é catalisada por moléculas chamadas **enzimas**. A maioria das enzimas são proteínas. (Certas moléculas do RNA também atuam como enzimas.) A ação de uma enzima é específica. Muitas enzimas catalisam somente a conversão de um reagente particular em um produto particular (e a reação inversa); outras catalisam somente uma certa classe de reações (por exemplo, a hidrólise de ésteres). Enzimas aceleram muito substancialmente a velocidade de reações, e em sua ausência a maioria das reações bioquímicas ocorre com velocidades desprezíveis. A molécula sobre a qual uma enzima atua é denominada **substrato**. O substrato se liga a um sítio ativo específico na enzima para formar um **complexo enzima-substrato**. Enquanto está ligado à enzima, o substrato é convertido em produto, que é então liberado da enzima. Alguns venenos fisiológicos atuam através da ligação com o *sítio ativo* de uma enzima, bloqueando (ou *inibindo*) dessa maneira a ação da enzima. A estrutura de um inibidor pode ser semelhante à estrutura do substrato da enzima. O cianeto atua bloqueando a enzima citocromo oxidase.

A espécie unicelular *Escherichia coli*, uma bactéria que se desenvolve no cólon humano, contém aproximadamente 2500 enzimas diferentes e um total de 10^6 moléculas de enzimas.

Há muitos esquemas possíveis para a catálise enzimática, mas vamos considerar somente o mecanismo mais simples, que é



nos quais E é a enzima livre, S é o substrato, ES é o complexo enzima-substrato e P é o produto. A reação global é $S \rightarrow P$. A enzima é consumida na etapa 1 e regenerada na etapa 2.

Na maioria dos estudos experimentais sobre cinética enzimática, a concentração de enzima é muito menor que a concentração de substrato: $[E] \ll [S]$. Logo, a concentração do intermediário ES é muito menor que a de S, e a aproximação do estado estacionário $d[ES]/dt = 0$ pode ser empregada. Geralmente, a reação é acompanhada somente muito no início, determinando-se a velocidade inicial. Portanto, $[P]$ será muito pequeno e vamos desprezar a etapa -2, uma vez que sua velocidade é desprezível nos primeiros momentos da reação. Temos então

$$d[ES]/dt = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \quad (16.121)$$

Se $[E]_0$ é a concentração inicial da enzima, então $[E]_0 = [E] + [ES]$. Como a concentração da enzima $[E]$ durante a reação não é geralmente conhecida, enquanto $[E]_0$ é conhecida, substituímos $[E]$ por $[E]_0 - [ES]$:

$$0 = ([E]_0 - [ES])k_1[S] - (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} [E]_0 \quad (16.122)$$

A velocidade de reação é $r = d[P]/dt = k_2[ES]$ (uma vez que a etapa -2 está sendo desprezada), e (16.122) dá

$$r = \frac{k_1 k_2 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2} [E]_0 \quad (16.123)$$

Fazendo $[S]$ igual à sua concentração inicial $[S]_0$, obtemos como velocidade inicial r_0

$$r_0 = \frac{k_1 k_2 [S]_0 [E]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (16.124)$$

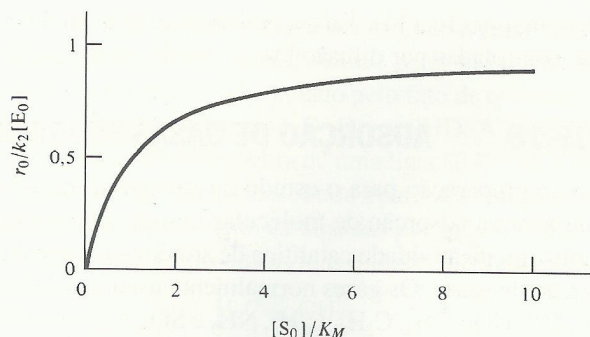
na qual a **constante de Michaelis** K_M é definida por $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$. O inverso de (16.124) é

$$\frac{1}{r_0} = \frac{K_M}{k_2 [E]_0} \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{k_2 [E]_0} \quad (16.125)$$

A Eq. (16.124) é a **equação de Michaelis-Menten**, e (16.125) é a *equação de Lineweaver-Burk*. Mede-se r_0 para vários valores de $[S]_0$ com $[E]_0$ mantida constante. As constantes k_2 e K_M são determinadas a partir dos coeficientes linear e angular em um gráfico de $1/r_0$ em função de $1/[S]_0$, uma vez que $[E]_0$ é conhecido. Rigorosamente falando, r_0 não é a velocidade em $t = 0$, uma vez que existe um curto período de indução antes que as condições de estado estacionário sejam estabelecidas. Entretanto, o período de indução é geralmente muito curto para ser detectado.

A Fig. 16.21 representa graficamente r_0 em (16.124) em função de $[S]_0$ para $[E]_0$ constante. No limite de alta concentração de substrato, praticamente toda a enzima está na forma do complexo ES, e a velocidade torna-se um máximo que é independente da concentração do substrato. A Eq. (16.124) dá $r_{0,\text{máx}} = k_2[E]_0$ para $[S]_0 \gg K_M$. Em baixas concentrações de substrato, (16.124) dá $r_0 = (k_2/K_M)[E]_0[S]_0$ e a reação é de segunda ordem. A Eq. (16.124) prediz que r é sempre proporcional a $[E]_0$ desde que $[E]_0 \ll [S]_0$, de modo que as condições de estado estacionário são válidas. O emprego de $r_{0,\text{máx}} = k_2[E]_0$ em (16.124) dá

$$r_0 = \frac{r_{0,\text{máx}} [S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad r_{0,\text{máx}} = k_2 [E]_0$$

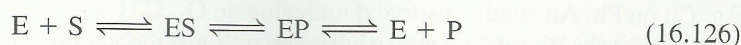
**Figura 16.21**

Velocidade inicial em função da concentração inicial do substrato para o mecanismo de Michaelis-Menten.

Quando $[S]_0$ é igual a K_M , vemos que $r_0 = 1/2 r_{0,\text{máx}}$, de modo que K_M é igual à concentração de substrato na qual r_0 tem metade do seu valor máximo possível.

A grandeza $r_{0,\text{máx}}/[E]_0$ é o **número de turnover** (ou a **constante catalítica** k_{cat}) da enzima. O número de turnover é o número máximo de mols do produto produzidos em uma unidade de tempo por 1 mol de enzima e é também o número máximo de moléculas do produto produzidas em unidade de tempo por uma molécula de enzima. A partir do parágrafo precedente, $r_{0,\text{máx}} = k_2[E]_0$, de modo que o número de turnover para o modelo simples (16.120) é k_2 ($k_{\text{cat}} = k_2$). Números de turnover para enzimas situam-se na faixa de 10^{-2} a 10^6 moléculas por segundo, com 10^3 s^{-1} sendo o número típico. Uma molécula da enzima anidrase carbônica desidrata 6×10^5 moléculas de H_2CO_3 por segundo; a reação $\text{H}_2\text{CO}_3(aq) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(aq)$ é importante na eliminação de CO_2 dos capilares dos pulmões. Para comparação, uma velocidade típica de turnover na catálise heterogênea (Seção 16.19) é 1 s^{-1} .

Embora muitos estudos experimentais sobre cinética enzimática forneçam uma lei de velocidade em concordância com a equação de Michaelis-Menten, o mecanismo (16.120) é extremamente simplificado. Em particular, existe muita evidência de que o substrato geralmente sofre uma transformação química, enquanto está unido a uma enzima, antes de ser liberado como produto. Assim, um modelo melhor é



O modelo (16.126) dá uma lei de velocidade que tem a mesma forma que a equação de Michaelis-Menten, mas as constantes k_2 e K_M são substituídas por constantes com significados diferentes. Outro defeito do modelo (16.120) é que ele considera a reação catalítica como $\text{S} \rightleftharpoons \text{P}$, enquanto a maioria das reações catalisadas por enzima envolve dois substratos e dois produtos: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{P} + \text{Q}$. Uma enzima tem então dois sítios ativos, um para cada substrato. Com dois substratos, existem muitos mecanismos possíveis. Para mais detalhes, veja A. R. Schulz, *Cinética enzimática*, Cambridge Univ. Press, 1994.

As reações enzimáticas são muito rápidas, mas podem ser estudadas aplicando-se métodos “clássicos” mantendo-se $[E]$ e $[S]$ muito pequenas. Valores típicos são $[E] = 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ e $[S] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. A razão $[S]/[E]$ tem que ser grande para assegurar condições de estado estacionário. Métodos modernos de estudo de reações rápidas (por exemplo, fluxo rápido, relaxação) fornecem mais informação que os métodos clássicos, pois as constantes de velocidade para as etapas individuais em um mecanismo com várias etapas podem ser determinadas.

Para uma reação controlada por difusão entre uma enzima e um substrato em solução, as Eqs. (16.111) e (16.113) têm que ser modificadas a fim de permitir que o sítio ativo de uma enzima seja somente uma pequena porção de uma molécula grande. Vários modelos foram propostos que preveem constantes de velocidade para reações enzima-substrato controladas por difusão na faixa de 10^8 a $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em água na temperatura ambiente [K. E. van Holde, *Biophys. Chem.*, **101-102**, 249 (2002); S. C. Blacklow *et al.*, *Biochemistry*, **27**, 1158 (1988)]. Quando $[S]_0 \ll K_M$ em (16.124), a velocidade é $r_0 = (k_2/K_M)[E]_0[S]_0$. Para muitas reações catalisadas por enzima, k_2/K_M situa-se na faixa de controle por difusão, ou próximo a ela, de $10^{9 \pm 1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para verificar se essas reações são controladas por difusão, adicionamos à solução uma substância química que aumenta a viscosidade da solução e observamos se a constante de velocidade é inversamente proporcional à viscosidade, conforme

previsto por (16.114). Tais experimentos indicam que muitas reações catalisadas por enzima são controladas por difusão [M. G. Snider *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.*, **17**, 586 (2004)].

16.18 ADSORÇÃO DE GASES SOBRE SÓLIDOS

Como preparação para o estudo da catálise heterogênea (Seção 16.19), consideramos inicialmente a adsorção de moléculas de gás sobre a superfície de um sólido. A importância industrial da atividade catalítica de sólidos finamente divididos de Pt, Pd e Ni resulta da adsorção de gases. Os gases normalmente usados nos estudos de adsorção incluem He, H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, NH₃ e SO₂. Geralmente os sólidos utilizados incluem metais, óxidos metálicos, sílica gel (SiO₂) e carbono na forma de carvão ativo. O sólido sobre cuja superfície ocorre a adsorção é denominado **adsorvente**. O gás adsorvido é o **adsorvato**. A adsorção ocorre na interface sólido-gás e é diferente da absorção, em que o gás penetra através do seio da fase sólida. Um exemplo de absorção é a reação do vapor d'água com CaCl₂ anidro para formar um composto hidratado.

Uma complicação nos estudos gás-sólido é que as superfícies dos sólidos são rugosas, e é difícil determinar realmente a área superficial de um sólido.

Adsorção Química e Adsorção Física

A adsorção sobre sólidos é classificada como **adsorção física** (ou *fisissorção*) e **adsorção química** (ou *quimissorção*). A linha que divide esses dois tipos de adsorção nem sempre é clara. Na adsorção física, as moléculas de gás são mantidas na superfície sólida por forças de van der Waals, forças intermoleculares relativamente fracas. Na adsorção química, a reação química ocorre na superfície sólida e o gás é mantido na superfície por ligações químicas relativamente fortes.

A adsorção física não é específica. Por exemplo, o N₂ será adsorvido fisicamente sobre qualquer sólido desde que a temperatura seja suficientemente baixa. A adsorção química é semelhante às reações químicas comuns, em que ela é altamente específica. Por exemplo, N₂ é adsorvido quimicamente na temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca e Ti, mas não sobre Ni, Ag, Cu ou Pb. Au sólido adsorve quimicamente O₂, C₂H₂ e CO, mas não H₂, CO₂ ou N₂.

As variações de entalpia para a adsorção química são geralmente substancialmente maiores em módulo que as variações de entalpia para a adsorção física. Normalmente, ΔH_m para a adsorção química situa-se na faixa de -40 a -800 kJ/mol (-10 a -200 kcal/mol), enquanto ΔH_m para a adsorção física varia geralmente de -4 a -40 kJ/mol (-1 a -10 kcal/mol), semelhante às entalpias da condensação dos gases. Ligações químicas podem ser rompidas bem como formadas na adsorção química (por exemplo, H₂ é adsorvido quimicamente sobre metais na forma de átomos de H). Portanto, poderíamos esperar que ΔH mostrasse tanto valores positivos como valores negativos para a adsorção química, semelhantemente ao ΔH para reações químicas comuns. Entretanto, esperamos que ΔS para a adsorção química de um gás sobre um sólido seja muito negativo, de modo que o ΔH para a adsorção química tem que ser significativamente negativo para tornar ΔG negativo e produzir uma quantidade significativa de adsorção química. Uma exceção é a adsorção química de H₂(g) sobre vidro. Nesse caso, os dois mols de átomos de H adsorvidos, formados a partir de um mol de H₂(g), têm uma substancial mobilidade sobre a superfície sólida, e o ΔH de adsorção química é ligeiramente positivo; veja J. H. de Boer, *Adv. Catal.*, **9**, 472 (1957).

Para a adsorção química, uma vez que uma monocamada recobre a superfície sólida, não pode ocorrer nenhuma reação química posterior entre o gás (espécie B) e o sólido (espécie A). Para a adsorção física, uma vez que uma monocamada foi formada, as interações intermoleculares entre as moléculas de B adsorvidas na monocamada e as moléculas de B na fase gasosa podem levar à formação de uma segunda camada de gás adsorvido. A variação de entalpia para a formação da primeira camada de moléculas adsorvidas fisicamente é imposta pelas forças intermoleculares sólido-gás (AB), enquanto a variação de entalpia para a formação da segunda, terceira, ... camadas adsorvidas fisicamente é imposta pelas forças intermoleculares B-B e é aproximadamente igual ao ΔH da condensação do gás B, formando um líquido. Embora somente uma camada possa ser adsorvida quimicamente, pode ocorrer algumas vezes a adsorção física de outras camadas sobre uma camada adsorvida quimicamente.

Reações químicas que ocorrem com a adsorção química foram determinadas para vários sistemas. Quando o H_2 é adsorvido quimicamente sobre metais, átomos de H são formados sobre a superfície e se ligam aos átomos do metal, como evidenciado pelo fato de que metais que adsorvem quimicamente H_2 catalisam a reação de troca $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$. A adsorção química de C_2H_6 sobre metais ocorre principalmente pela quebra de uma ligação C—H, e em menor extensão pela quebra da ligação C—C; a evidência disso é obtida a partir da comparação entre as velocidades das reações de troca e de craqueamento catalisadas por metais $C_2H_6 + D_2 \rightarrow C_2H_5D + HD$ e $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$. As estruturas adsorvidas quimicamente são



em que M é um átomo da superfície metálica. A adsorção química de CO_2 sobre óxidos metálicos ocorre provavelmente com a formação de íons carbonato: $CO_2 + O^{2-} \rightarrow CO_3^{2-}$. A comparação dos espectros de infravermelho do CO adsorvido quimicamente sobre metais com os espectros de compostos tendo carbonilas metálicas sugere que se formam um ou os dois tipos de ligação mostrados na Fig. 16.22, dependendo de qual metal é usado. Em alguns casos, o carbono de uma molécula de CO adsorvida quimicamente se liga a três átomos de M simultaneamente.

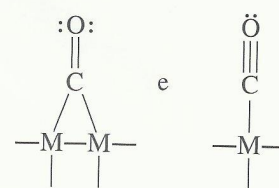


Figura 16.22

CO adsorvido quimicamente sobre uma superfície metálica.

Espécies como CO, NH_3 e C_2H_4 , que têm pares de elétrons desemparelhados ou ligações múltiplas, podem ser adsorvidos quimicamente sem dissociação (**adsorção molecular** ou **não dissociativa**). Ao contrário, espécies como H_2 , CH_4 e C_2H_6 geralmente se dissociam quando adsorvidas quimicamente (**adsorção dissociativa**); para exceções, veja Fig. 19.32. Alguns gases (por exemplo, CO, N_2) sofrem ambas as adsorções, com e sem dissociação, dependendo do adsorvente empregado.

A Fig. 16.23a mostra H_2 adsorvido fisicamente sobre a superfície do metal M. A Fig. 16.23b mostra H_2 adsorvido quimicamente com dissociação sobre M.

Isotermas de Adsorção

Em condições normais, a superfície de um sólido está recoberta com espécies adsorvidas (tais como carbono, hidrocarbonetos, oxigênio, enxofre e água) oriundos principalmente dos gases atmosféricos. O estudo da adsorção sólido-gás requer uma superfície sólida inicialmente limpa. Para produzir uma superfície limpa, podemos aquecer fortemente o sólido em alto vácuo, um procedimento chamado *desgasificação*. Entretanto, tal aquecimento não desorve todos os contaminantes da superfície. Um procedimento melhor é vaporizar o sólido em vácuo e condensá-lo na forma de um filme fino sobre uma superfície sólida. Outro método de limpeza é bombardear a superfície com íons Ar^+ . Alternativamente, um cristal pode ser clivado no vácuo para produzir uma superfície limpa.

Nos estudos de adsorção, a quantidade de gás adsorvido em uma dada temperatura é medida em função da pressão P do gás em equilíbrio com o sólido. O recipiente mantendo o adsorvente está em um banho termostático e está separado por uma torneira do gás de adsorção. O número de mols n do gás adsorvido por uma amostra sólida pode ser calculado (usando-se a lei do gás ideal) a partir da variação de pressão do gás observada quando a amostra é exposta ao gás, ou pode ser determinado observando-se o estiramento de uma mola a partir da qual o recipiente contendo o adsorvente está suspenso. (Outros dispositivos para a medida de diminutas variações de massa são uma eletrobalaça e uma microbalaça utilizando cristal de quartzo.)

Repetindo o experimento com diferentes pressões iniciais, obtém-se uma série de valores do número de mols adsorvidos n em função da pressão P do gás em equilíbrio, para uma temperatura constante do adsorvente. Se m é a massa de adsorvente, um gráfico de n/m (o número de mols de gás adsorvido por grama de adsorvente) em função de P , a T constante, é uma **isoterma de adsorção**. Sem nenhuma razão em particular, é costume representar graficamente as isotermas de adsorção com a quantidade adsorvida expressa como o volume de gás v (corrigido para 0°C e 1 atm) adsorvido por grama de adsorvente. v é diretamente proporcional a n/m . A Fig. 16.24 mostra duas isotermas típicas.

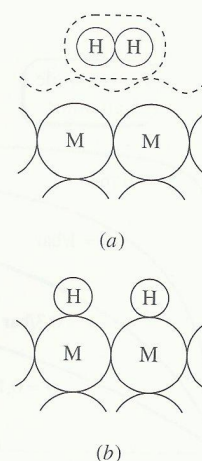
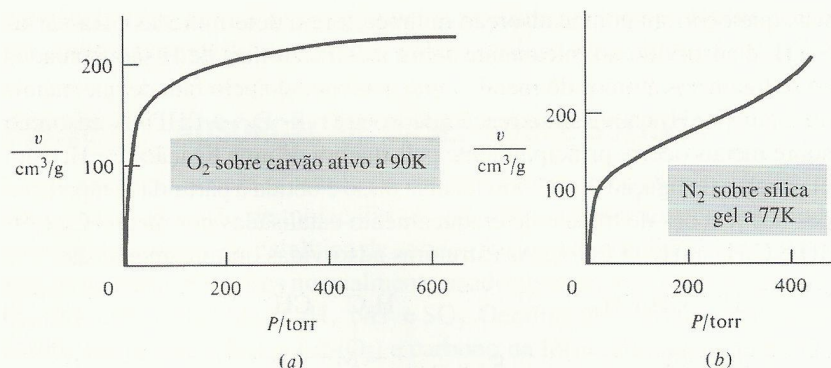


Figura 16.23

(a) H_2 adsorvido fisicamente sobre uma superfície metálica. As linhas tracejadas são desenhadas utilizando-se os raios de van der Waals (Seção 23.6) dos átomos. (b) H_2 adsorvido quimicamente com dissociação sobre uma superfície metálica.

Figura 16.24

(a) Isoterma de adsorção de O_2 sobre carvão ativo a 90 K. (b) Isoterma de adsorção de N_2 sobre sílica gel a 77 K.



Para O_2 sobre carvão ativo a 90 K (Fig. 16.24a), a quantidade adsorvida aumenta com P até que um valor limite é alcançado. Essa isoterma é dita ser do Tipo I, e sua interpretação é que, no limite de adsorção, a superfície sólida está recoberta por uma monocamada de moléculas de O_2 , além de nenhum O_2 ser adsorvido posteriormente. As isotermas do Tipo I são típicas da adsorção química. A isoterma na Fig. 16.24b é do Tipo II. Nesse caso, depois que a formação de uma monocamada de gás adsorvido está substancialmente completa, um posterior aumento na pressão do gás provoca a formação de uma segunda camada de moléculas adsorvidas, a seguir uma terceira etc. (adsorção em multicamadas). As isotermas do Tipo II são típicas da adsorção física.

Em 1918, Langmuir aplicou um modelo simples de uma superfície sólida para deduzir uma equação de uma isoterma. Ele admitiu que o sólido tem uma superfície uniforme, que as moléculas adsorvidas não interagem entre si, que as moléculas adsorvidas estão localizadas em sítios específicos e que somente uma monocamada pode ser adsorvida.

Em equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção das moléculas a partir da superfície são iguais. Seja N o número de sítios de adsorção sobre a superfície vazia do sólido. (Por exemplo, para a adsorção química de CO_2 sobre um óxido metálico para produzir CO_3^{2-} , N é o número de íons de óxido na superfície.) Seja θ a fração de sítios de adsorção ocupados pelo adsorvato em equilíbrio. A velocidade de dessorção é proporcional ao número θN de moléculas adsorvidas e é igual a $k_d \theta N$, em que k_d é uma constante à temperatura fixa. A velocidade de adsorção é proporcional à velocidade (frequência) de colisões das moléculas da fase gasosa com os sítios de adsorção não ocupados, pois somente uma monocamada pode ser formada. A velocidade de colisões das moléculas de gás com a superfície é proporcional à pressão P do gás [Eq. (14.56)], e o número de sítios não ocupados é $(1 - \theta)N$. A velocidade de adsorção é, portanto, $k_a P(1 - \theta)N$, em que k_a é uma constante à T fixa. Igualando as velocidades de adsorção e dessorção e resolvendo para obter θ , temos

$$k_a P(1 - \theta)N = k_d \theta N$$

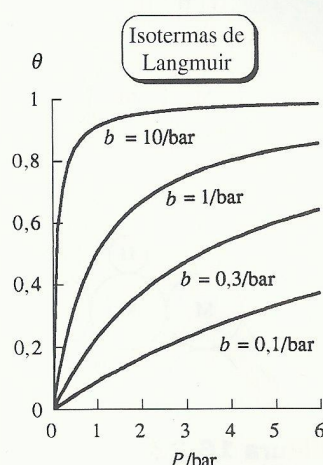
$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{(k_a/k_d)P}{1 + (k_a/k_d)P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{em que } b \quad (T) \equiv k_a/k_d \quad (16.127)$$

Como as constantes de velocidade k_a e k_d dependem da temperatura, b depende de T . A fração θ de sítios ocupados à pressão P é igual a v/v_{mon} , na qual v é o volume adsorvido a P (como definido anteriormente) e v_{mon} é o volume adsorvido no limite de alta pressão, quando uma monocamada recobre a superfície inteira. A Eq. (16.127) se transforma em

$$v = \frac{v_{\text{mon}} b P}{1 + b P} \quad (16.128)$$

A forma da **isoterma de Langmuir** (16.128) lembra a Fig. 16.24a. No limite de baixa P , bP no denominador de (16.127) pode ser desprezado e θ aumenta linearmente com P , de acordo com $\theta \approx bP$. No limite de alta P , $\theta \rightarrow 1$. A Fig. 16.25 representa graficamente θ em função de P de acordo com a isoterma de Langmuir (16.127) para vários valores de b . (Compare essa figura com a Fig. 16.26.)

Para testar se (16.128) se ajusta a um certo conjunto de dados, fazemos a inversão de cada um dos lados da equação obtendo $1/v = 1/v_{\text{mon}} b P + 1/v_{\text{mon}}$. Um gráfico de $1/v$ em função de $1/P$ dá

**Figura 16.25**

Isotermas de Langmuir de fração da superfície recoberta em função da pressão de gás para vários valores da razão entre as constantes de velocidade $b \equiv k_a/k_d$. Em $bP = 1$, a superfície está 50% recoberta.

uma linha reta se a isoterma de Langmuir é obedecida. Verifica-se que a isoterma de Langmuir funciona razoavelmente bem para muitos (mas não para todos) casos de adsorção química.

Ao obter a isoterma de Langmuir, admitimos que somente um gás está adsorvido quimicamente e que essa adsorção é não dissociativa. Se dois gases A e B sofrem adsorção não dissociativa sobre a mesma superfície, as hipóteses de Langmuir dão (Probl. 16.101)

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{e} \quad \frac{v}{v_{\text{mon}}} = \frac{b_A P_A + b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (16.129)$$

em que θ_A é a fração de sítios de adsorção ocupados pelas moléculas A, e b_A e b_B são constantes.

Se um único gás sofre adsorção dissociativa de acordo com $A_2(g) \rightleftharpoons 2A(ads)$ (sendo que *ads* representa adsorvido), a isoterma de Langmuir se transforma em (Probl. 16.107)

$$\theta = \frac{b^{1/2} P^{1/2}}{1 + b^{1/2} P^{1/2}} \quad (16.130)$$

A maioria das suposições de Langmuir é falsa. As superfícies da maioria dos sólidos não são uniformes e a velocidade de dessorção depende da localização da molécula adsorvida. A força entre moléculas adsorvidas adjacentes é frequentemente significativa, como é visto pelas variações do calor de adsorção com o aumento de θ . Existe muita evidência de que moléculas adsorvidas podem se deslocar sobre a superfície. Essa mobilidade é muito maior para moléculas adsorvidas fisicamente que para as moléculas quimisorvidas, e aumenta quando T aumenta. A adsorção em multicamadas é comum na adsorção física. Assim, a dedução de Langmuir de (16.128) não pode ser considerada muito seriamente. Deduções da isoterma de Langmuir através da mecânica estatística necessitam de menos hipóteses que a dedução de Langmuir.

A isoterma de Freundlich

$$v = kP^a \quad (16.131)$$

na qual k e a são constantes (com $0 < a < 1$), foi sugerida empiricamente no século XIX. A Eq. (16.131) dá que $\log v = \log k + a \log P$. Os coeficientes linear e angular de um gráfico de $\log v$ em função de $\log P$ permitem obter $\log k$ e a . A isoterma de Freundlich pode ser obtida modificando-se as hipóteses de Langmuir para permitir vários tipos de sítios de adsorção sobre o sólido, cada tipo tendo um calor de adsorção diferente. A isoterma de Freundlich não é válida em pressões muito altas, mas é frequentemente mais exata que a isoterma de Langmuir para pressões intermediárias.

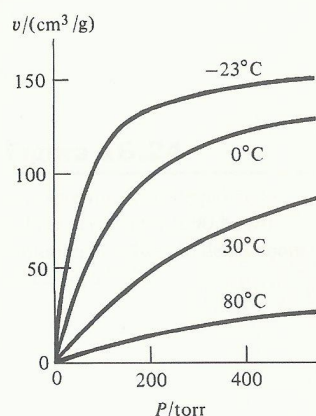
A equação de Freundlich é frequentemente aplicada à adsorção de solutos sobre sólidos a partir de soluções líquidas. Nesse caso, a concentração do soluto c substitui P , e a massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente substitui v .

As isotermas de Langmuir e de Freundlich se classificam somente como isotermas do Tipo I. Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller modificaram as hipóteses de Langmuir de modo a obter uma isoterma para adsorção física em multicamadas (Tipo II). Seu resultado é

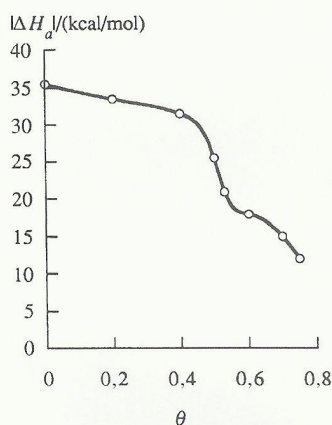
$$\frac{P}{v(P^* - P)} = \frac{1}{v_{\text{mon}} c} + \frac{c - 1}{v_{\text{mon}} c} \frac{P}{P^*} \quad (16.132)$$

no qual v foi definido anteriormente, v_{mon} é o v correspondente a uma monocamada, c é uma constante a T fixa e P^* é a pressão de vapor do adsorvato na temperatura do experimento. (Para $P \geq P^*$, o gás condensa formando um líquido.) As constantes c e v_{mon} podem ser obtidas dos coeficientes angular e linear de um gráfico de $P/v(P^* - P)$ em função de P/P^* . A isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (conhecida como isoterma BET) se ajusta a muitas isotermas do Tipo II, especialmente para pressões intermediárias. Uma vez que v_{mon} tenha sido obtido a partir da isoterma BET, o número de moléculas necessárias para formar uma monocamada é conhecido e a área superficial do adsorvente sólido pode ser calculada pelo uso do valor estimado da área superficial ocupada por uma molécula adsorvida.

A adsorção é quase sempre exotérmica, e quando a temperatura aumenta, a quantidade de adsorvato em uma dada P quase sempre diminui, de acordo com o princípio de Le Châtelier.

**Figura 16.26**

Isotermas de adsorção do NH_3 sobre carvão ativo em várias temperaturas.

**Figura 16.27**

Calor isostérico de adsorção do CO sobre a superfície (111) do Pd. (A notação é explicada na Seção 23.7.)

Veja Fig. 16.26. A partir de um conjunto de isotermas, pode-se selecionar a pressão em cada isoterma que corresponde a um valor constante de v e, portanto, que corresponde a um recobrimento de superfície constante θ . Isso nos diz como a pressão P de um gás em equilíbrio com a superfície do sólido varia com T a θ constante. Contanto que o gás seja ideal, uma análise termodinâmica dá as seguintes relações entre essas variáveis (para uma dedução, veja Defay, Prigogine, Bellemans e Everett, pp. 48-50):

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = - \frac{\Delta \bar{H}_a}{RT^2} \quad (16.133)$$

nas quais $\Delta \bar{H}_a$, a entalpia molar diferencial de adsorção, é igual a dH/dn , na qual dH é a variação infinitesimal de entalpia quando dn mols são adsorvidos em um recobrimento igual a θ . Assim como o calor diferencial de solução (Seção 9.4) depende da concentração da solução, $\Delta \bar{H}_a$ depende da fração da superfície recoberta θ . Observe a semelhança de (16.133) com a equação de Clausius-Clapeyron $d \ln P/dT = \Delta_{\text{vap}} H_m / RT^2$ para a pressão de vapor de um sólido ou de um líquido em equilíbrio com um gás ideal.

A grandeza $-\Delta \bar{H}_a$ é o calor isostérico de adsorção, em que “isostérico” quer dizer a θ constante. Um gráfico de $\ln P$ em função de $1/T$ a θ fixo tem um coeficiente angular igual a $\Delta \bar{H}_a / R$, pois $d(1/T) = -(1/T^2) dT$. Determina-se que $|\Delta \bar{H}_a|$ geralmente diminui de forma considerável quando θ aumenta (Fig. 16.27). Isso ocorre porque os sítios com ligação mais forte tendem a ser preenchidos primeiro, e porque as repulsões entre espécies adsorvidas aumentam quando θ aumenta.

Além de estudar isotermas de adsorção, podemos obter informação sobre a adsorção aquecendo um sólido recoberto por um adsorvato e monitorando a pressão do gás desorvido quando T aumenta, um processo chamado *dessorção térmica*; veja a Seção 16.19.

Atualmente, há um crescimento explosivo em pesquisas sobre a estrutura da superfície de sólidos e sobre a estrutura de substâncias adsorvidas sobre sólidos, tópicos importantes para a catálise heterogênea e a microeletrônica. (Veja as Seções 20.9 e 23.10.)

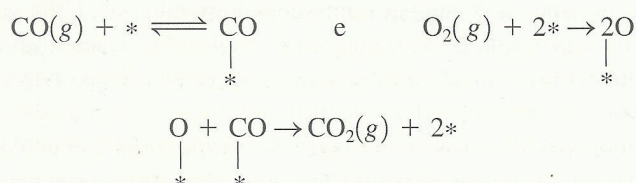
16.19 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Muitas reações químicas industriais são feitas na presença de catalisadores sólidos. Exemplos são a síntese do NH_3 a partir de N_2 e H_2 catalisada por Fe; o craqueamento, catalisado por $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, de hidrocarbonetos de massa molecular relativamente alta para produzir gasolina; a oxidação catalisada por Pt (ou catalisada por V_2O_5) de SO_2 a SO_3 , que então reage com água para produzir H_2SO_4 , a principal substância química industrial (produção anual nos EUA, 10^{11} lb). O catalisador líquido H_2PO_4 , distribuído sobre terra de diatomea, é empregado na polimerização de alquenos.

Catalisadores em estado sólido podem diminuir substancialmente energias de ativação. Para $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$, a energia de ativação é 44 kcal/mol para a reação homogênea não catalisada, é 25 kcal/mol quando catalisada por Au, e 14 kcal/mol quando catalisada por Pt. O fator A também é alterado.

Para um catalisador sólido ser efetivo, um ou mais reagentes tem que ser adsorvido quimicamente sobre o sólido (Seção 16.18). A adsorção física só é significativa na catálise heterogênea em poucos casos especiais, tal como a recombinação de radicais.

Somente uns poucos mecanismos de reações catalisadas heterogeneamente são conhecidos. Ao escrever esses mecanismos, o sítio de adsorção é frequentemente indicado por uma estrela (*). Talvez a reação catalisada heterogeneamente mais bem entendida seja a oxidação do CO sobre um catalisador de Pt ou Pd (uma reação importante nos conversores catalíticos dos automóveis); o mecanismo é



em que as possíveis estruturas para o CO adsorvido são mostradas na Fig. 16.22. Cada estrela é um átomo metálico na superfície do sólido. [Sob certas condições, essa reação mostra oscilações na velocidade devido a uma variação reversível na estrutura superficial do metal que é induzida pelo CO adsorvido; veja R. Imbihl e G. Ertl, *Chem. Rev.*, **95**, 697 (1995).]

A maioria dos catalisadores heterogêneos são metais, óxidos metálicos ou ácidos. Catalisadores metálicos comuns incluem Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag e Cu. Muitos catalisadores metálicos são metais de transição com orbitais *d* parcialmente vazios que podem ser empregados na ligação com espécies adsorvidas quimicamente. Catalisadores constituídos por óxidos metálicos comuns são Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO e Fe_2O_3 . Catalisadores ácidos comuns são H_3PO_4 e H_2SO_4 .

Um bom catalisador deve ter valores moderados para as entalpias de adsorção dos reagentes. Se $|\Delta\bar{H}_{\text{ads}}|$ é muito pequeno, haverá pouca adsorção e, logo, uma reação lenta. Se $|\Delta\bar{H}_{\text{ads}}|$ é muito grande, os reagentes serão mantidos presos fortemente aos seus sítios de adsorção e haverá pouca tendência de reagirem entre si.

Para aumentar a área superficial exposta, o catalisador é normalmente distribuído sobre a superfície de um *suporte* poroso (ou *propagador*). Suportes comuns são a sílica gel (SiO_2), alumina (Al_2O_3), carbono (na forma de carvão ativo) e terra de diatomeas. O suporte pode ser inerte ou pode contribuir para a atividade catalítica.

A atividade de um catalisador pode ser aumentada e seu tempo de vida estendido através da adição de substâncias chamadas *promotoras*. O catalisador de ferro usado na síntese de NH_3 contém pequenas quantidades dos óxidos de K, Ca, Al, Si, Mg, Ti, Zr e V. O Al_2O_3 , atua como uma barreira, prevenindo que os diminutos cristais de Fe se agrupem (sinterizem-se); a formação de cristais grandes diminui a área e a atividade catalítica.

Pequenas quantidades de determinadas substâncias que se ligam fortemente ao catalisador podem torná-lo inativo (ou *envenená-lo*). Esses venenos podem estar presentes como impurezas nos reagentes ou podem ser formados como subprodutos da reação. Venenos catalíticos incluem compostos de S, N e P, tendo pares de elétrons isolados (por exemplo, H_2S , CS_2 , HCN , PH_3 , CO), e certos metais (por exemplo, Hg, Pb, As). Como o chumbo é um veneno catalítico, a gasolina tem que ser empregada livre de chumbo em carros equipados com conversores catalíticos, usados para remover poluentes dos gases de exaustão.

A quantidade de veneno necessária para eliminar a atividade de um catalisador é geralmente muito menor que a necessária para recobrir completamente a superfície do catalisador. Isso indica que a atividade catalítica está principalmente confinada a uma fração dos sítios da superfície, chamados *sítios ativos* (ou *centros ativos*). A superfície de um sólido não é suave nem uniforme, mas rugosa em uma escala atômica. A superfície de um catalisador metálico contém barreiras ou descontinuidades que unem planos relativamente suaves (Fig. 23.26); as ligações hidrocarbônicas rompem-se principalmente nessas barreiras, e não sobre os planos suaves.

As seguintes etapas ocorrem em reações em fase fluida catalisada por sólidos: (1) difusão de moléculas de reagente para a superfície sólida; (2) adsorção química de no mínimo uma espécie reagente sobre a superfície; (3) reação química entre moléculas adsorvidas sobre sítios adjacentes ou entre uma molécula adsorvida e moléculas da fase fluida colidindo com a superfície; (4) dessorção de produtos da superfície; (5) difusão de produtos para o seio da fase fluida. Para reações que ocorrem entre duas moléculas adsorvidas, a migração de moléculas adsorvidas sobre a superfície pode ocorrer entre as etapas 2 e 3.

Um tratamento geral envolve as velocidades de todas as cinco etapas, e é complicado. Em muitos casos, uma dessas etapas é muito mais lenta que todas as outras, e somente a velocidade da etapa lenta necessita ser considerada. Devemos considerar principalmente reações de gases catalisadas por sólidos em que a etapa 3 é muito mais lenta que as outras etapas.

Se a etapa 3 é entre as espécies adsorvidas quimicamente sobre a superfície, a reação é dita ocorrer por um mecanismo de **Langmuir-Hinshelwood**. Se a etapa 3 envolve uma espécie adsorvida quimicamente reagindo com espécie na fase fluida, o mecanismo é denominado mecanismo de **Rideal-Eley**. Acredita-se que o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood é mais comum que o mecanismo de Rideal-Eley.

A etapa 3 pode consistir em mais que uma reação química elementar. Como o mecanismo detalhado da reação superficial é geralmente desconhecido, adotamos a suposição simplifica-

dora de considerar a etapa 3 como consistindo em uma única reação elementar unimolecular ou bimolecular, ou em uma reação elementar lenta (determinante da velocidade) seguida por uma ou mais etapas rápidas. Essa suposição pode ser comparada com a suposição do mecanismo extremamente simplificado (16.120) para a catálise enzimática.

Como estamos admitindo que as velocidades de adsorção e dessorção são muito maiores que a velocidade da reação química para cada espécie, o equilíbrio de adsorção-dessorção é mantido para cada espécie durante a reação. Podemos, portanto, usar a isoterma de Langmuir (Seção 16.18), que é obtida igualando-se as velocidades de adsorção e dessorção para uma dada espécie. A isoterma de Langmuir admite uma superfície uniforme, que está longe da verdade na catálise heterogênea, de modo que o uso da isoterma de Langmuir é mais uma supersimplificação no tratamento.

A *velocidade de conversão* J de uma reação heterogeneamente catalisada é definida por (16.2) como $v_B^{-1} dn_B/dt$, na qual v_B é o número estequiométrico (Seção 4.8) de qualquer espécie B em uma reação global. Como a reação química ocorre sobre a superfície do catalisador, J será claramente proporcional à área superficial do catalisador $\mathcal{A}$. Seja r_s a **velocidade de conversão por unidade de área superficial** do catalisador. Então

$$r_s \equiv \frac{J}{\mathcal{A}} \equiv \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{1}{v_B} \frac{dn_B}{dt} \quad (16.134)$$

Se $\mathcal{A}$ é desconhecida, aplicamos a velocidade por unidade de massa do catalisador.

Suponha que a reação elementar sobre a superfície seja uma etapa unimolecular $A \rightarrow C + D$. Então, r_s , a velocidade de conversão por unidade de área superficial, será proporcional ao número de moléculas de A adsorvidas por unidade de área superficial ($n_A/\mathcal{A}$), e isso por sua vez será proporcional a θ_A , a fração de sítios de adsorção ocupados por moléculas de A. Portanto, $r_s = k\theta_A$, na qual k é a constante de velocidade com unidades de $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Como os produtos C e D podem competir com A pelos sítios de adsorção, usamos a forma da isoterma de Langmuir que se aplica quando mais que uma espécie é adsorvida. A Eq. (16.129) generalizada para várias espécies adsorvidas sem dissociação é dada por

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (16.135)$$

na qual a soma se estende para todas as espécies. A lei de velocidade $r_s = k\theta_A$ se transforma em

$$r_s = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_C P_C + b_D P_D} \quad (16.136)$$

Se os produtos estão muito fracamente adsorvidos ($b_C P_C$ e $b_D P_D \ll 1 + b_A P_A$), então

$$r_s = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (16.137)$$

Os limites de baixa e alta pressão de (16.137) são

$$r_s = \begin{cases} kb_A P_A & \text{em baixa } P \\ k & \text{em alta } P \end{cases}$$

Em baixa P , a reação é de primeira ordem; em alta P , de ordem zero. Em alta pressão, a superfície está totalmente recoberta com A, de modo que um aumento em P_A não tem efeito sobre a velocidade. Observe a semelhança com os limites de baixo substrato e alto substrato da equação de Michaelis-Menten (16.124). De fato, as Eqs. (16.124) e (16.137) têm praticamente a mesma forma. Compare também as Figs. 16.21 e 16.24a. Tanto na catálise enzimática como na catálise heterogênea, há ligação com um número limitado de sítios ativos.

A decomposição do PH_3 , catalisada por W, a 700°C , segue a lei de velocidade (16.137), sendo de primeira ordem abaixo de 10^{-2} torr e de ordem zero acima de 1 torr. A decomposição de N_2O sobre Mn_3O_4 tem $r_s = kP_{\text{N}_2\text{O}}/(1 + bP_{\text{N}_2\text{O}} + cP_{\text{O}_2}^{1/2})$; essa lei de velocidade é semelhante a (16.136), exceto que P_{O_2} aparece elevada à potência $\frac{1}{2}$, indicando adsorção dissociativa de O_2 – compare com a Eq. (16.130). O produto O_2 está adsorvido como átomos de O e compete com o N_2O pelos sítios ativos, inibindo, portanto, a reação.

Admita que a reação superficial elementar é bimolecular, $A + B \rightarrow C + D$, e que ambos os reagentes estão adsorvidos sobre a superfície. Em um líquido ou gás, as moléculas se difundem através do fluido até que colidem e possivelmente reagem. Nesse caso, a velocidade da reação elementar é proporcional ao produto das concentrações em volume $(n_A/V)(n_B/V)$. Semelhantemente, moléculas de reagente adsorvidas sobre uma superfície sólida podem migrar ou se difundir a partir de um sítio de adsorção para o próximo sítio até que elas se encontrem e possivelmente reajam. Nesse caso, a velocidade de reação é proporcional ao produto das concentrações superficiais $(n_A/\mathcal{A})(n_B/\mathcal{A})$, que por sua vez é proporcional a $\theta_A\theta_B$. Assim, $r_s = k\theta_A\theta_B$. O emprego da isoterma de Langmuir (16.135) dá para as espécies adsorvidas sem dissociação

$$r_s = k \frac{b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D)^2} \quad (16.138)$$

Admita que o reagente B é adsorvido muito mais fortemente que todas as outras espécies: $b_B P_B \gg 1 + b_A P_A + b_C P_C + b_D P_D$. Então, $r_s = k b_A P_A / b_B P_B$ e o reagente B inibe a reação. Essa situação aparentemente paradoxal pode ser entendida percebendo que quando o reagente B é muito mais fortemente adsorvido que o reagente A, a fração da superfície ocupada por A tende a zero; consequentemente, $r_s = k\theta_A\theta_B$, tende a zero. A velocidade máxima ocorre quando os dois reagentes são igualmente adsorvidos. Um exemplo de inibição por um reagente é a reação $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$, catalisada por Pt (discutida anteriormente nesta seção), cuja velocidade é inversamente proporcional à pressão de CO. O CO também se liga mais fortemente que o O_2 ao átomo de Fe na hemoglobina e, portanto, é um veneno fisiológico.

Para o mecanismo bimolecular de Rideal-Eley, $A(ads) + B(g) \rightarrow$ produtos, a velocidade é proporcional a $\theta_A P_B$, pois a velocidade de colisão de B com a superfície é proporcional a P_B . O emprego da isoterma de Langmuir (16.135) para θ_A dá uma lei de velocidade que é diferente de (16.138).

A lei de velocidade para a síntese do NH_3 catalisada por ferro não pode ser ajustada por uma equação do tipo Langmuir. Nesse caso, a etapa determinante da velocidade é a adsorção dissociativa do N_2 (etapa 2 no esquema visto anteriormente). Veja *Wilkinson*, pp. 246-247. Em alguns casos, a dessorção do produto é a etapa determinante da velocidade.

Cinéticas de Adsorção, Dessorção e Migração Superficial de Gases sobre Sólidos

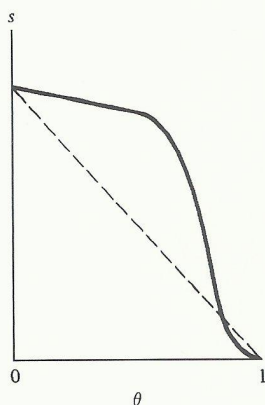
Um entendimento completo da catálise heterogênea requer o conhecimento das cinéticas de adsorção, dessorção e migração superficial.

A velocidade $r_{ads} = -(1/\mathcal{A})(dn_{B(g)}/dt)$ da reação de adsorção $B(g) \rightarrow B(ads)$ (adsorção não dissociativa) ou $B(g) \rightarrow C(ads) + D(ads)$ (adsorção dissociativa) é dada por $r_{ads} = k_{ads} f(\theta)[B(g)]$, em que $f(\theta)$ é uma função da fração θ de sítios de adsorção ocupados. No tratamento de Langmuir (Seção 16.18), $f(\theta) = 1 - \theta$ para a adsorção não dissociativa e $f(\theta) = (1 - \theta)^2$ para a adsorção dissociativa, em que são necessários dois sítios de adsorção desocupados adjacentes. A constante de velocidade de adsorção é $k_{ads} = A_{ads} e^{-E_{a,ads}/RT}$, sendo $E_{a,ads}$ a energia de ativação para a adsorção – a energia mínima que uma molécula de B necessita para ser adsorvida. Para a maioria dos gases sobre superfícies metálicas limpas, verifica-se que a adsorção química *não é ativada*, significando que $E_{a,ads} \approx 0$.

A velocidade muito alta das colisões das moléculas de gás com uma superfície nas pressões ordinárias e o fato de que $E_{a,ads}$ é frequentemente zero significa que a adsorção química é muito rápida nas pressões normais. Para estudar sua cinética é necessário que os resíduos de gases contaminantes estejam em pressões extremamente baixas (10^{-10} torr ou menos) e que a pressão inicial do gás que está sendo estudado seja muito baixa (normalmente, 10^{-7} torr). Monitorando a pressão contra o tempo de contato entre o gás e o sólido, com a T sendo mantida constante, podemos medir a velocidade da adsorção.

As velocidades de adsorção são geralmente expressas em termos do *coeficiente de aderência* (ou *probabilidade de aderência*) s , definido como

$$s \equiv \frac{\text{velocidade de adsorção por unidade de área}}{\text{velocidade de colisões gás-sólido por unidade de área}} = \frac{r_{ads}}{P(2\pi MRT)^{-1/2}}$$

**Figura 16.28**

Curva típica da probabilidade de aderência em função da fração de superfície recoberta. A linha tracejada é a suposição de Langmuir de que s é proporcional a $1 - \theta$.

em que a Eq. (14.56) (dividida pelo N_A para a conversão de uma velocidade molecular para uma velocidade molar) foi considerada. A medida de $r_{\text{ads}} \equiv -(1/\mathcal{A}) dn_{\text{B(g)}}/dt$ permite a obtenção do valor de s . O coeficiente de aderência s depende do gás, do sólido, que face cristalina do sólido é exposta, da temperatura e da fração da superfície recoberta θ . s torna-se zero quando $\theta = 1$, pois somente uma monocamada pode ser adsorvida quimicamente. No tratamento de Langmuir (Seção 16.18), s e r_{ads} são considerados como proporcionais a $1 - \theta$ para a adsorção não dissociativa, mas dados experimentais geralmente mostram uma dependência mais complexa de s com θ (Fig. 16.28). $s(\theta)$ é geralmente maior que a expressão de Langmuir. Isso pode ser explicado admitindo-se que uma molécula colidindo com um sítio de adsorção ocupado pode ser adsorvida fisicamente e, então, migrar para um sítio desocupado vizinho onde ela é adsorvida quimicamente. Para H_2 , O_2 , CO e N_2 sobre metais limpos em temperaturas nas quais a adsorção química ocorre, s_0 , o coeficiente de aderência quando o recobrimento da superfície é zero ($\theta = 0$), varia normalmente de 0,1 a 1, mas ocasionalmente é muito menor. Na maioria dos casos, o aumento de temperatura faz com que s_0 diminua ou permaneça aproximadamente constante. Em poucos casos, s_0 aumenta com T ; nessa condição, a adsorção química é ativada: $E_{a,\text{ads}} > 0$.

A velocidade da reação de dessorção $\text{B(ads)} \rightarrow \text{B(g)}$ é $r_{\text{des}} = -(1/\mathcal{A}) dn_{\text{B(ads)}}/dt = -d[\text{B}]_s/dt = k_{\text{des}}[\text{B}]_s$, em que $[\text{B}]_s \equiv n_{\text{B(ads)}}/\mathcal{A}$ é a concentração superficial de B(ads) . A constante de velocidade de dessorção é $k_{\text{des}} = A_{\text{des}} e^{-E_{a,\text{des}}/RT}$, na qual $E_{a,\text{des}}$ é a energia de ativação para a dessorção. O tempo de vida típico de B(ads) sobre a superfície pode ser considerado como a meia-vida $t_{1/2} = 0,693/k_{\text{des}}$ para essa reação de primeira ordem. Para uma dessorção bimolecular $\text{C(ads)} + \text{D(ads)} \rightarrow \text{B(g)}$, temos $r_{\text{des}} = -d[\text{C}]/dt = k_{\text{des}}[\text{C}]_s^2$, pois $[\text{D}]_s = [\text{C}]_s$.

A cinética de dessorção pode ser estudada por experimentos de *dessorção térmica*. Nesses experimentos, um sólido com gás adsorvido é aquecido com uma velocidade conhecida em um sistema a vácuo com uma velocidade de bombeamento também conhecida; a pressão do sistema é monitorada em função do tempo. Um espectrômetro de massa é usado para identificar o(s) gás(es) dessorvido(s). Se o aumento de temperatura é rápido (dT/dt na faixa de 10 a 1000 K/s), temos *dessorção por flash*; se esse aumento é lento (10 K/min a 10 K/s), temos uma *dessorção à temperatura programada*. A análise das curvas de dessorção de P em função de T (veja Gasser; pp. 67-71) fornece $E_{a,\text{des}}$. Como A_{des} é frequentemente difícil de ser determinado a partir dos dados, um valor de $A_{\text{des}} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ é frequentemente admitido para dessorções unimoleculares. As curvas de dessorção de P em função de T frequentemente mostram mais que um pico, indicando mais que um tipo de ligação superficial, cada um com sua própria $E_{a,\text{des}}$. Lembre a discussão na Seção 16.18 sobre a ligação de CO com metais.

Para um caso normal, no qual $E_{a,\text{ads}}$ é zero, a relação (16.71) mostra que $E_{a,\text{des}}$ é igual a $-\Delta U_{\text{ads}}^\circ$, que é aproximadamente igual ao valor absoluto da entalpia (calor) de adsorção. $E_{a,\text{des}}$ pode depender do recobrimento da superfície θ .

A migração superficial de uma espécie adsorvida pode ser estudada por microscopia de emissão de campo (Gasser; pp. 153-157), que permite acompanhar os movimentos dos átomos individuais adsorvidos sobre uma superfície metálica. Os resultados são expressos em termos de um coeficiente de difusão (Seção 15.4) D para a migração superficial, sendo $D = D_0 e^{-E_{a,\text{mig}}/RT}$, sendo $E_{a,\text{mig}}$ a energia de ativação para a difusão superficial; ela é a energia mínima que uma espécie adsorvida necessita para se mover para um sítio de adsorção adjacente. Para uma espécie adsorvida quimicamente, $E_{a,\text{mig}}$ é normalmente de 10% a 20% de $E_{a,\text{des}}$, de modo que é muito mais fácil para a espécie adsorvida se mover de um sítio para outro sítio de adsorção que ela ser dessorvida. O deslocamento rms d de uma espécie adsorvida em uma dada direção em um intervalo de tempo t é $d \approx (2Dt)^{1/2}$ [Eq. (15.32)].

16.20 RESUMO

A velocidade r da reação homogênea $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$ em um sistema com variação de volume desprezível e concentrações de intermediários desprezíveis é $r = (1/\nu_i) d[A_i]/dt$, em que ν_i é o número estequiométrico da espécie A_i (negativo para reagentes e positivo para produtos) e $d[A_i]/dt$ é a velocidade da variação da concentração de A_i . A expressão para r como uma função das concentrações em uma temperatura constante é denominada lei de velocidade. Mais frequentemente, a lei de velocidade tem a forma $r = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda$, na qual a constante

de velocidade k depende fortemente da temperatura (e muito pouco da pressão) e $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ (as ordens parciais) são geralmente inteiros ou semi-inteiros. A ordem global é $\alpha + \beta + \dots + \lambda$. As ordens parciais em uma lei de velocidade podem diferir dos coeficientes na reação química e têm que ser determinadas experimentalmente.

Velocidades de reação são medidas acompanhando-se as concentrações das espécies em função do time usando-se métodos físicos ou químicos. Técnicas especiais (por exemplo, sistemas de fluxo, relaxação, fotólise de flash) são empregadas para se acompanhar reações muito rápidas.

Várias formas da lei de velocidade foram integradas na Seção 16.3. Para uma reação de primeira ordem, a meia-vida é independente da concentração inicial do reagente.

Se a lei de velocidade tem a forma $r = k[A]^n$, a ordem n pode ser determinada pelo método do tempo de vida fracionário ou o método do gráfico de Powell. Fazendo a concentração do reagente A muito menor que as dos outros reagentes (o método do isolamento), reduzimos a lei de velocidade para a forma $r = j[A]^\alpha$, e a ordem parcial α pode ser encontrada empregando-se o tempo de vida fracionário ou o método do gráfico de Powell. As ordens parciais podem também ser encontradas a partir de variações nas velocidades iniciais provocadas pelas variações nas concentrações iniciais dos reagentes. Uma vez que as ordens parciais tenham sido encontradas, a constante de velocidade é calculada a partir do coeficiente angular da reta presente no gráfico apropriado.

A maioria das reações químicas é constituída de uma série de etapas, cada qual sendo chamada reação elementar. A série de etapas é denominada mecanismo de reação. O mecanismo geralmente envolve um ou mais intermediários de reação que são produzidos em uma etapa e consumidos em uma etapa posterior.

A lei de velocidade para a reação *elementar* $aA + bB \rightarrow \text{produtos}$ é $r = k[A]^a[B]^b$ em um sistema ideal. A grandeza $a + b$ (que pode ser 1, 2 ou, raramente, 3) é a molecularidade da reação elementar. A constante de equilíbrio para uma reação *elementar* é igual à razão entre a constante de velocidade direta e a constante de velocidade inversa: $K_c = k_f/k_b$. Nenhuma dessas afirmativas é necessariamente verdadeira para uma reação constituída de várias etapas.

Para obter a lei de velocidade prevista por um mecanismo, geralmente aplicamos a aproximação da etapa determinante da velocidade ou a aproximação do estado estacionário. A aproximação da etapa determinante da velocidade admite que o mecanismo contém uma etapa determinante da velocidade relativamente lenta; essa etapa pode ser precedida por outras que estão próximas do equilíbrio e pode ser seguida por etapas rápidas. Considera-se que a velocidade global é igual à velocidade da etapa determinante da velocidade (desde que essa etapa tenha número estequiométrico igual a 1) e elimina-se quaisquer intermediários de reação da lei de velocidade através da obtenção das suas concentrações empregando-se os equilíbrios que precedem a etapa determinante da velocidade. Na aproximação do estado estacionário, admitimos que depois de um breve período de indução a concentração de cada intermediário de reação I é praticamente constante; considera-se que $d[I]/dt = 0$, obtém-se $[I]$, e usa-se o resultado para determinar lei de velocidade.

Foram apresentadas as regras para se propor mecanismos consistentes com uma lei de velocidade observada experimentalmente. Se a reação tem uma etapa determinante da velocidade, então a composição total do reagente nessa etapa é encontrada somando-se as espécies na lei de velocidade (regra 1 na Seção 16.6).

A dependência das constantes de velocidade de reações elementares e de reações mais complexas em relação à temperatura pode ser representada pela equação de Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$, na qual A e E_a são o fator pré-exponencial e a energia de ativação de Arrhenius.

Nas reações unimoleculares, as moléculas recebem a energia necessária para se decompor ou isomerizar através da ativação por colisão para estados de energia vibracional alta. Uma molécula ativada ou perde sua energia vibracional extra em uma colisão ou reage para formar produtos.

A reação em cadeia contém uma etapa de iniciação que produz um intermediário reativo (frequentemente um radical livre), uma ou mais etapas de propagação que consomem o intermediário reativo, formam produtos e regeneram o intermediário, e a etapa de terminação, que consome o intermediário. As cinéticas da reação em cadeia $H_2 + Br_2$ e da reação de polimerização de adição de radicais livres foram discutidas.

Para reações em soluções líquidas, o solvente pode afetar fortemente as constantes de velocidade. Cada encontro entre duas espécies reagindo A e B em solução envolve muitas colisões entre A e B enquanto elas estão presas em uma gaiola formada pelas moléculas de solvente das vizinhanças. Se as moléculas de A e B reagem sempre que se encontram uma com a outra, a velocidade de reação é controlada pela velocidade com que A e B se difundem na direção uma da outra. Foram dadas equações teóricas para a velocidade dessas reações controladas por difusão.

Um catalisador aumenta a velocidade de uma reação, mas não afeta a constante de equilíbrio. O catalisador participa do mecanismo de reação, mas é regenerado sem alterações no final da reação. O funcionamento de organismos biológicos depende da catálise por enzimas. Foi mostrado um modelo simples (o modelo de Michaelis-Menten) de cinética enzimática. Muitas reações industriais são feitas na presença de catalisadores sólidos. A isoterma de Langmuir foi considerada para racionalizar o comportamento cinético observado na catálise heterogênea. Foi examinada a cinética de adsorção gás-sólido, a migração superficial e a dessorção. Importantes tipos de cálculos discutidos neste capítulo incluem:

- Cálculo das quantidades de reagentes e produtos presentes em um dado instante a partir da lei de velocidade integrada e da composição inicial.
- Determinação da ordem de reação a partir de dados cinéticos.
- Determinação da constante de velocidade a partir de dados cinéticos.
- Emprego da equação de Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$ para calcular A e E_a a partir de dados de k em função de T ou para calcular $k(T_2)$ a partir de $k(T_1)$ e de A e E_a .
- Cálculo de $\langle GP \rangle$ nas polimerizações de adição de radical.
- Cálculo de k para uma reação controlada por difusão.
- Cálculo dos parâmetros na equação de Michaelis-Menten (16.124) a partir de dados de velocidade em função da concentração.
- Cálculo de constantes na isoterma de Langmuir (16.128) a partir do gráfico de $1/v$ em função de $1/P$.
- Cálculo de áreas superficiais de sólidos usando a isoterma BET (16.132) e dados de adsorção.
- Cálculo dos calores isostéricos de adsorção a partir da Eq. (16.133).

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA E FONTES DE DADOS

Moore e Pearson; Gardiner; Wilkinson; Nicholas; Laidler (1987); Espenson; Steinfeld, Francisco, e Hase; Bamford e Tipper; Hague; Robinson e Holbrook; Bemasconi; Gasser; Allcock e Lampe, caps. 3 e 12; Billmeyer; cap. 3.

Constantes de velocidade, fatores pré-exponenciais e energias de ativação: Landolt-Bornstein, vol. 11, parte 5b, pp. 247-336; S. W. Benson e H. E. O'Neal, Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, *Nut. Bur. Stand. U.S. Publ. NSRDS-NBS 21*, 1970; A. F. Trotman-Dickenson e G. S. Milne, Tables of Bimolecular Gas Phase Reactions, *Nut. Bur. Stand. U.S. Publ. NSRDS-NBS 9*, 1967; E. T. Denisov, *Liquid-Phase Reaction Rate Constants*, Plenum, 1974; J. Brandrup e E. H. Immergut (eds.), *Polymer Handbook*, 3d ed., Wiley, 1989, sec. II; L. H. Gevantman e D. Garvin, *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 213 (1973); R. F. Hampson e D. Garvinn, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2317 (1977); N. Cohen e K. R. Westberg, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **12**, 531 (1983); **20**, 1211 (1991); R. Atkinson et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 521 (1997); **28**, 191 (1999). O Instituto Nacional de Padrões de Tecnologia, dos Estados Unidos, tem disponível online (a) o *NIST Chemical Kinetics Database* (kinetics.nist.gov), que contém dados sobre mais de 15.000 reações em fase gasosa; (b) o *NDRL/NIST Solution Kinetics Database* (kinetics.nist.gov/solution), que contém dados sobre 10.800 reações envolvendo radicais em solução.

Coefficiente de aderência, coeficientes de difusão em superfícies e energias de ativação de dessorção: Bamford e Tipper; vol. 19, pp. 42-49, 126-140, 158-162.

PROBLEMAS

Seção 16.1

16.1 Verdadeiro ou falso? (a) Toda reação tem uma ordem. (b) Todas as constantes de velocidade têm as mesmas dimensões. (c) As velocidades das reações homogêneas têm as dimensões de concentração divididas por tempo. (d) Ordens parciais são sempre números inteiros. (e) Constantes de velocidade dependem da temperatura. (f) Ordens parciais nunca são negativas. (g) Constantes de velocidade nunca são negativas. (h) Toda espécie que aparece em uma lei de velocidade de uma reação tem que ser um reagente ou produto naquela reação.

16.2 Dê as unidades usadas normalmente para as constantes de velocidade de (a) uma reação de primeira ordem; (b) uma reação de segunda ordem; (c) uma reação de terceira ordem.

16.3 Para a reação $2A + B \rightarrow$ produtos, que afirmativa é verdadeira? (a) $dn_A/dt = 2 dn_B/dt$; (b) $2 dn_A/dt = dn_B/dt$.

16.4 Se a reação $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ tem $d[H_2]/dt = -0,006 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ em um certo instante, qual o valor de $d[N_2]/dt$ naquele instante?

16.5 Para a reação em fase gasosa $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$, a constante de velocidade k é $1,73 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 25°C . A lei de velocidade observada experimentalmente é $r = k[N_2O_5]$. (a) Calcule r e J para essa reação em um recipiente de $12,0 \text{ dm}^3$ com $P(N_2O_5) = 0,10 \text{ atm}$ a 25°C . (b) Calcule $d[N_2O_5]/dt$ para as condições da parte (a). (c) Calcule o número de moléculas de N_2O_5 que se decompõem em 1 s para as condições de (a). (d) Quais os valores de k , r e J para as condições de (a) se a reação é escrita como $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$?

16.6 Verifique que $J = d\xi/dt$, sendo J a velocidade de conversão e ξ o avanço da reação.

16.7 A concentração numérica C_B da espécie B em uma fase de volume V é definida como $C_B = N_B/V$, na qual N_B é o número de moléculas de B na fase. Para a reação (16.1), em um sistema de volume constante, a velocidade de reação r_C baseada nas concentrações numéricas é definida como $r_C \equiv -(1/b) dC_B/dt$ e a constante de velocidade, também com base na concentração numérica, k_C satisfaz a

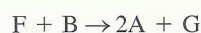
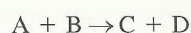
$$r_C = k_C C_A^\alpha C_B^\beta \cdots C_L^\lambda$$

Mostre que $k_C = k/N_A^{n-1}$ para uma reação de n -ésima ordem, na qual N_A é a constante de Avogadro. [As unidades normalmente usadas de k_C são $(\text{cm}^3)^{n-1} \text{ s}^{-1}$, que é escrita geralmente como $(\text{cm}^3/\text{molécula})^{n-1} \text{ s}^{-1}$ para facilitar; naturalmente, “molécula” não é uma unidade.]

16.8 Em uma cinética em fase gasosa empregam-se algumas vezes pressões em vez de concentrações nas leis de velocidade. Admita que para $aA \rightarrow$ produtos, determina-se que $-a^{-1} dP_A/dt = k_p P_A^n$, na qual k_p é uma constante e P_A é a pressão parcial de A. (a) Mostre que $k_p = k(RT)^{1-n}$. (b) Esta relação é válida para qualquer reação de ordem n ?

16.9 Reações 1 e 2 são cada uma delas de primeira ordem, e $k_1 > k_2$ em uma certa temperatura T . A velocidade r_1 tem que ser maior que r_2 na temperatura T ?

16.10 Para o mecanismo



(a) dê o número estequiométrico de cada etapa e dê a reação global;

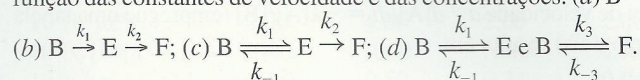
(b) classifique cada espécie como reagente, produto, intermediário ou catalisador.

16.11 A reação em fase gasosa $2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$ tem a constante de velocidade $k = 2,0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300 K . Qual é a ordem dessa reação?

Seção 16.3

16.12 Para o esquema reacional (16.35) com somente A presente inicialmente, esboce as velocidade r_1 e r_2 das reações 1 e 2 em função do tempo.

16.13 Para cada um dos conjuntos de reações de primeira ordem vistos a seguir, escreva as expressões de $d[B]/dt$, $d[E]/dt$ e $d[F]/dt$ em função das constantes de velocidade e das concentrações. (a) $B \xrightarrow{k_1} E$;



16.14 Para o esquema reacional $A \rightarrow B \rightarrow C$, onde a concentração de qualquer intermediário é desprezível, qual das afirmativas vistas a seguir se mantém durante a reação? (a) $[A] = -[B]$; (b) $\Delta[A] = -\Delta[B]$; (c) $\Delta[A] + \Delta[B] + \Delta[C] = 0$.

16.15 A reação de primeira ordem $2A \rightarrow 2B + C$ está 35% completa depois de 325 s. (a) Determine k e k_A , na qual k_A é definida em (16.11). (b) Quanto tempo levará para a reação estar 70% completa? 90% completa?

16.16 (a) Considere a informação do Probl. 16.5 para calcular a meia-vida para a decomposição do N_2O_5 a 25°C . (b) Calcule $[N_2O_5]$ depois de 24,0 h se $[N_2O_5]_0 = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ e o sistema está a 25°C .

16.17 Deduza a lei de velocidade integrada (16.24).

16.18 Para a reação em fase gasosa $2NO_2 + F_2 \rightarrow 2NO_2F$, a constante de velocidade k é $38 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 27°C . A reação é de primeira ordem em NO_2 e de primeira ordem em F_2 . (a) Calcule os números de mols de NO_2 , F_2 e NO_2F presentes depois de 10,0 s se 2,00 mol de NO_2 são misturados com 3,00 mol de F_2 em um vaso de 400 dm^3 a 27°C . (b) Para o sistema em (a), calcule a velocidade inicial da reação e a velocidade depois de 10,0 s.

16.19 A velocidade de decaimento de um isótopo radiativo segue a lei $dN/dt = -\lambda N$, em que N é o número de núcleos radiativos presentes no instante de tempo t e o valor da **constante de decaimento radioativo** λ varia em função da natureza do núcleo. Em analogia com as equações da cinética de primeira ordem, temos $N = N_0 e^{-\lambda t}$ e $\lambda t_{1/2} = 0,693$, nas quais N_0 é o número inicial de núcleos radioativos e $t_{1/2}$ é a meia-vida. A **atividade** A de uma amostra radioativa é definida como o número de desintegrações por segundo: $A \equiv -dN/dt = \lambda N$. (a) Mostre que $A = A_0 e^{-\lambda t}$. (b) Uma amostra de 1,00 g de ^{226}Ra emite $3,7 \times 10^{10}$ partículas alfa por segundo. Determine λ e $t_{1/2}$. Determine A depois de 999 anos. (c) O único isótopo radioativo de K que ocorre naturalmente é o ^{40}K , com a meia-vida de $1,28 \times 10^9$ anos e a abundância isotópica natural de 0,00117%. Determine a atividade de uma amostra de 10,0 g de KCl e determine sua atividade depois de $2,00 \times 10^8$ anos.

16.20 (a) A equação diferencial $dy/dx = f(x) + g(x)y$, na qual f e g são funções de x , tem como solução

$$y = e^{w(x)} \left[\int e^{-w(x)} f(x) dx + c \right], \quad w(x) \equiv \int g(x) dx$$

em que c é uma constante arbitrária. Prove este resultado substituindo a solução proposta na equação diferencial. (b) Considere o resultado de (a) para resolver a equação diferencial (16.39); use (16.37) para calcular c .

16.21 O termo “reversível” tem o mesmo significado na cinética e na termodinâmica?

16.22 Suponha que a reação $aA \rightarrow$ produtos tem a lei de velocidade de $r = k[A]^2$. Escreva a equação que dá a velocidade r dessa reação como uma função do tempo.

16.23 Se a reação $A \rightarrow$ produtos é de ordem zero, represente esquematicamente $[A]$ em função de t .

16.24 Para a lei de velocidade $r = k[A]^n$, que valores de n fazem com que a reação se complete em um tempo finito?

16.25 Seja $\delta_{ab} \equiv a[B]_0 - b[A]_0$, $\delta_{ac} \equiv a[C]_0 - c[A]_0$, e $\delta_{bc} \equiv b[C]_0 - c[B]_0$. Para a reação $aA + bB \rightarrow$ produtos, mostre que a integração da lei de velocidade $a^{-1} d[A]/dt = -k[A]^2[B]$ (empregue uma tabela de integrais) resulta em

$$\frac{1}{\delta_{ab}} \left(\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} + \frac{b}{\delta_{ab}} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = -kt$$

em que $[B]$ é dado por (16.19). (Para $aA + bB + cC \rightarrow$ produtos, a integração da lei de velocidade $a^{-1} d[A]/dt = -k[A][B][C]$ fornece

$$\frac{a}{\delta_{ab}\delta_{ac}} \ln \frac{[A]}{[A]_0} - \frac{b}{\delta_{ab}\delta_{bc}} \ln \frac{[B]}{[B]_0} + \frac{c}{\delta_{ac}\delta_{bc}} \ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt$$

mas não vale a pena gastar tempo em deduzi-la.)

Seção 16.4

16.26 (a) Se $r = k[A]^2[B]$ para uma determinada reação, por qual fator a velocidade inicial é multiplicada se a concentração inicial de A é multiplicada por 1,5 e a concentração inicial de B é triplicada? (b) Se a triplicação da concentração inicial de A multiplica a velocidade inicial por 27, qual é a ordem em relação a A?

16.27 Mostre que se $r = k_A[A]^n$, então

$$\log_{10} t_\alpha = \log_{10} \frac{\alpha^{1-n} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1) \log_{10} [A]_0 \quad \text{para } n \neq 1$$

$$t_\alpha = -(\ln \alpha)/k_A \quad \text{para } n = 1$$

na qual t_α é o tempo fracionário.

16.28 Para cada um dos valores de n na Fig. 16.6, use uma planilha eletrônica tal como Excel para calcular α para o intervalo de $\log_{10} \phi$ de -1 a $1,5$; as diferenças entre os valores de $\log_{10} \phi$ utilizados no cálculo devem ser pequenas. A seguir, escolha o tipo de gráfico XY (Scatter) com linhas suaves para fazer um gráfico de Powell das curvas de referência. Também considere a planilha eletrônica para preparar um reticulado com a mesma escala que sua representação gráfica de referência.

16.29 Para a decomposição do $(CH_3)_2O$ (espécie A) a 777 K , o tempo necessário para $[A]_0$ diminuir até $0,69[A]_0$ em função de $[A]_0$ é:

$10^3[A]_0/(\text{mol/dm}^3)$	8,13	6,44	3,10	1,88
$t_{0,69}/s$	590	665	900	1140

(a) Determine a ordem da reação. (b) Determine k_A , em $d[A]/dt = -k_A[A]^n$.

16.30 Foi observado na Seção 16.4 que o método de tentativa e erro para a determinação de ordens de reação é ruim. Dados para a decomposição de $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3(g)$, a espécie A, a 155°C são (em que $c^\circ \equiv 1\text{ mol/dm}^3$):

t/min	0	3	6	9
$10^3[A]/c^\circ$	6,35	5,97	5,64	5,31

t/min	12	15	18	21
$10^3[A]/c^\circ$	5,02	4,74	4,46	4,22

(a) Represente graficamente $\log_{10} 10^3[A]$ em função de t e $(10^3[A])^{-1}$ em função de t e veja se você pode decidir qual representação gráfica é mais aproximadamente linear. (b) Faça um gráfico de Powell e veja se ele permite que a ordem seja determinada.

16.31 A reação $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Br}^-$ em solução aquosa é de primeira ordem em $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ e de primeira ordem em $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. A $37,5^\circ\text{C}$, os seguintes dados foram obtidos (em que $c^\circ \equiv 1\text{ mol/dm}^3$ e $1\text{ ks} = 10^3\text{ s}$):

$10^3[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/c^\circ$	96,6	90,4	86,3	76,6	66,8
t/ks	0	1,110	2,010	5,052	11,232

A concentração inicial de $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ foi de $39,5\text{ mmol/dm}^3$. Determine a constante de velocidade usando um método gráfico.

16.32 Em $t = 0$, butadieno foi introduzido em um recipiente vazio a 326°C e a reação de dimerização em fase gasosa $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$ foi acompanhada a volume constante através do monitoramento da pressão P . Os seguintes dados foram obtidos ($1\text{ ks} = 10^3\text{ s}$):

t/ks	P/torr	t/ks	P/torr	t/ks	P/torr
0	632,0	1,751	535,4	5,403	453,3
0,367	606,6	2,550	509,3	7,140	432,8
0,731	584,2	3,652	482,8	10,600	405,3
1,038	567,3				

(a) Determine a ordem da reação usando um gráfico de Powell ou o método do tempo fracionário. (b) Calcule a constante de velocidade.

16.33 As velocidades iniciais r_0 para a reação $2A + C \rightarrow$ produtos a 300 K em várias condições de concentrações iniciais são as seguintes (em que $c^\circ \equiv 1\text{ mol/dm}^3$):

$[A]_0/c^\circ$	0,20	0,60	0,20	0,60
$[B]_0/c^\circ$	0,30	0,30	0,90	0,30
$[C]_0/c^\circ$	0,15	0,15	0,15	0,45
$100r_0/(c^\circ/\text{s})$	0,60	1,81	5,38	1,81

(a) Admita que a lei de velocidade tem a forma (16.5) e determine as ordens parciais. (b) Calcule a constante de velocidade. (c) Explique por que a determinação da lei de velocidade e da constante de velocidade usando somente dados de velocidade inicial podem algumas vezes dar resultados errados. (Sugestão: veja a Seção 16.1.)

16.34 A reação $A + B \rightarrow C + D$, com as concentrações iniciais $[A]_0 = 400\text{ mmol dm}^{-3}$ e $[B]_0 = 0,400\text{ mmol dm}^{-3}$ deu os seguintes dados (em que $c^\circ \equiv 1\text{ mol/dm}^3$):

t/s	0	120	240	360	∞
$10^4[C]/c^\circ$	0	2,00	3,00	3,50	4,00

e com as concentrações iniciais $[A]_0 = 0,400 \text{ mol dm}^{-3}$ e $[B]_0 = 1000 \text{ mol dm}^{-3}$ deu

$10^{-3}t/s$	0	69	208	485	∞
$10^4[C]/c^\circ$	0	2,00	3,00	3,50	4,00

Determine a lei de velocidade e a constante de velocidade. Os números foram escolhidos para fazer com que a determinação dê ordens simples.

16.35 Para a reação $A \rightarrow \text{produtos}$, os dados com $[A]_0 = 0,600 \text{ mol dm}^{-3}$ são:

t/s	$[A]/[A]_0$	t/s	$[A]/[A]_0$
0	1	400	0,511
100	0,829	600	0,385
200	0,688	1000	0,248
300	0,597		

(a) Determine a ordem da reação. (b) Determine a constante de velocidade.

16.36 Para a reação $2A + B \rightarrow C + D + 2E$, os dados obtidos para as concentrações iniciais $[A]_0 = 800 \text{ mmol/L}$ e $[B]_0 = 2,00 \text{ mmol/L}$ são

t/ks	8	14	20	30	50	90
$[B]/[B]_0$	0,836	0,745	0,680	0,582	0,452	0,318

e para as concentrações iniciais $[A]_0 = 600 \text{ mmol/L}$ e $[B]_0 = 2,00 \text{ mmol/L}$, os dados são

t/ks	8	20	50	90
$[B]/[B]_0$	0,901	0,787	0,593	0,453

Determine a lei de velocidade e a constante de velocidade.

16.37 Para o Exemplo 16.3, use uma planilha eletrônica para encontrar k_A (a) a partir da regressão linear da representação gráfica de $1/[A]$ em função de t ; (b) por um ajuste de mínimos quadrados dos dados de $[A]$ em função de t , como descrito no Exemplo 16.3. (c) Repita (a) e (b) para o Exercício no Exemplo 16.3.

Seção 16.5

16.38 Verdadeiro ou falso? (a) A lei de velocidade para a reação elementar $A + B \rightarrow \text{produtos}$ em um sistema ideal tem que ser $r = k[A][B]$. (b) A lei de velocidade para uma reação $C + D \rightarrow \text{produtos}$, constituída de diversas etapas, em um sistema ideal não poderá ser $r = k[C][D]$.

16.39 A constante de velocidade para a reação elementar em fase gasosa $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ é $4,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ a 25°C . Use os dados do Apêndice para calcular a constante de velocidade a 25°C para $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$.

16.40 Para a reação elementar $A + B \rightarrow 2C$ com constante de velocidade k , expresse $d[A]/dt$ e $d[C]/dt$ em termos da velocidade de reação r ; então, expresse $d[A]/dt$ e $d[C]/dt$ em termos de k e das concentrações molares.

Seção 16.6

16.41 Verdadeiro ou falso? (a) Se conhecemos o mecanismo de uma reação incluindo os valores das constantes de velocidade ele-

mentares, podemos determinar a lei de velocidade (admitindo que as equações diferenciais podem ser resolvidas). (b) Se conhecemos a lei de velocidade de uma reação, podemos deduzir que mecanismo ela tem que ter.

16.42 Explique por que a etapa $Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+}$ não pode ocorrer em um mecanismo de reação.

16.43 Para o mecanismo dado no Exemplo 16.7, explique por que as afirmativas $k_1 > k_2$ ou $k_1 < k_2$ são sem sentido.

16.44 Proponha outro mecanismo além de (16.56) que dê a lei de velocidade (16.55) para a reação no Exemplo 16.4 e que tenha uma etapa determinante da velocidade.

16.45 Para a reação $OCI^- + I^- \rightarrow OI^- + Cl^-$ em solução aquosa, a 25°C , as velocidades iniciais r_0 em função das concentrações iniciais (em que $c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$) são:

$10^3[OCI^-]/c^\circ$	4,00	2,00	2,00	2,00
$10^3[I^-]/c^\circ$	2,00	4,00	2,00	2,00
$10^3[OH^-]/c^\circ$	1000	1000	1000	250
$10^3r_0/(c^\circ \text{ s}^{-1})$	0,48	0,50	0,24	0,94

(a) Determine a lei de velocidade e a constante de velocidade. (b) Proponha um mecanismo consistente com a lei de velocidade observada.

16.46 A reação em fase gasosa $2NO_2Cl \rightarrow 2NO_2 + Cl_2$ tem a lei de velocidade $r = k[NO_2Cl]$. Proponha dois mecanismos consistentes com esta lei de velocidade.

16.47 A reação $2Cr^{2+} + Ti^{3+} \rightarrow 2Cr^{3+} + Ti^+$ em solução aquosa tem a lei de velocidade $r = k[Cr^{2+}][Ti^{3+}]$. Proponha dois mecanismos consistentes com esta lei de velocidade.

16.48 A reação em fase gasosa $2NO_2 + F_2 \rightarrow 2NO_2F$ tem a lei de velocidade $r = k[NO_2][F_2]$. Proponha um mecanismo consistente com esta lei de velocidade.

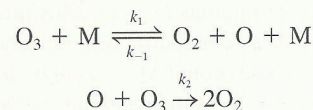
16.49 A reação em fase gasosa $XeF_4 + NO \rightarrow XeF_3 + NOF$ tem a lei de velocidade $r = k[XeF_4][NO]$. Proponha um mecanismo consistente com esta lei de velocidade.

16.50 A reação em fase gasosa $2Cl_2O + 2N_2O_5 \rightarrow 2NO_3Cl + 2NO_2Cl + O_2$ tem a lei de velocidade $r = k[N_2O_5]$. Proponha um mecanismo consistente com esta lei de velocidade.

16.51 Para a reação $Hg_2^{2+} + Ti^{3+} \rightarrow 2Hg^{2+} + Ti^+$, proponha um mecanismo diferente daquele do Exemplo 16.7 que dê a lei de velocidade observada (16.63).

16.52 Explique por que é praticamente certo que a reação homogênea em fase gasosa $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ não ocorre através de um mecanismo com uma única etapa.

16.53 Acredita-se que a decomposição do ozônio em fase gasosa $2O_3 \rightarrow 3O_2$ tem o mecanismo



em que M é uma molécula qualquer. (a) Verifique que $d[O_2]/dt = 2k_2[O][O_3] + k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M]$. Escreva a seguir uma expressão semelhante para $d[O_3]/dt$. (b) Use a aproximação do estado estacionário para $[O]$ para simplificar as expressões em (a) para $d[O_2]/dt = 3k_2[O_3][O]$ e para $d[O_3]/dt = -2k_2[O_3][O]$. (c) Mostre

que quando a aproximação do estado estacionário para $[O]$ é substituída tanto em $d[O_2]/dt$ como em $d[O_3]/dt$, obtém-se

$$r = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3] / [M]}$$

(d) Admita que a etapa 1 está próxima do equilíbrio, de modo que a etapa 2 é determinante da velocidade, e deduza uma expressão para r . *Sugestão:* Como o O_2 aparece como um produto em ambas as etapas, na etapa 2 determinante da velocidade e na etapa 1 anterior, este problema não é simples. A partir da estequiometria global, temos $r = \frac{1}{3} d[O_2]/dt$. A velocidade de produção de O_2 na etapa 2 determinante da velocidade é $(d[O_2]/dt)_2 = 2k_2 [O][O_3]$. Entretanto, cada vez que a etapa 2 ocorre, a etapa 1 ocorre uma vez e produz uma molécula de O_2 . Logo, são produzidas três moléculas de O_2 cada vez que a etapa determinante da velocidade ocorre e a velocidade de produção total de O_2 é $d[O_2]/dt = 3k_2 [O][O_3]$. (e) Em que condições a aproximação do estado estacionário se reduz à aproximação de equilíbrio?

16.54 (a) Aplique a aproximação do estado estacionário ao mecanismo de decomposição do N_2O_5 [(16.8)] e mostre que $r = k[N_2O_5]$, no qual $k = k_a k_b / (k_{-a} + 2k_b)$. (*Sugestão:* Use a aproximação do estado estacionário para ambos intermediários.) (b) Aplique a aproximação da etapa determinante da velocidade ao mecanismo do N_2O_5 , admitindo que a etapa b é lenta comparada com as etapas $-a$ e c . (c) Em que condições a lei de velocidade em (a) se reduz àquela em (b)? (d) A constante de velocidade para a reação no Probl. 16.50 é numericamente igual à constante de velocidade para a decomposição do N_2O_5 . Proponha um mecanismo para a reação no Probl. 16.50 que explica esse fato.

16.55 Verifique que cada um dos mecanismos (16.60), (16.61) e (16.62) dá $r = k[NO]^2[O_2]$.

Seção 16.7

16.56 Considere uma reação com $d[A]/dt = -k[A]^n$, sendo $n = 1$, $k = 0,15 \text{ s}^{-1}$ e $[A]_0 = 1,0000 \text{ mol/L}$. Use uma planilha eletrônica para aplicar o método de Euler para determinar $[A]$ em 1,00 s e em 3,00 s, considerando Δt como 0,2 s. Repita, então, com $\Delta t = 0,1 \text{ s}$. Compare seus resultados com os valores exatos. (*Sugestões:* Atribua células para n , Δt e k . Coloque os valores de t na coluna A e os valores de $[A]$ calculados por Euler na coluna B.)

16.57 Repita o Probl. 16.56 com $n = 2$, $[A]_0 = 1,0000 \text{ mol/L}$ e $k = 0,15 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$.

16.58 Repita o Probl. 16.56 empregando o método de Euler modificado. (*Sugestões:* Coloque os valores de t na coluna A, os valores de $[A]_{n+1/2}$ na coluna B e os valores de $[A]_n$ na coluna C. Observe que as fórmulas da coluna B vão se referir às células da coluna C e, portanto, os números na coluna B não serão mostrados até que a coluna C esteja completa. A linha superior do arranjo vai conter t_0 , $[A]_{1/2}$ e $[A]_0$.)

16.59 Use um dos programas mencionados próximo ao final da Seção 16.7 para obter as concentrações em função de tempo no sistema de reações (16.35) com $[A]_0 = 1,00 \text{ mol/L}$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$, $k_1 = 0,02 \text{ s}^{-1}$ e $k_2 = k_1/6$. Compare alguns valores de $[B]$ com os valores obtidos a partir da solução exata (16.40).

Seção 16.8

16.60 Verdadeiro ou falso? (a) Como a equação de Arrhenius contém a constante dos gases R , a equação de Arrhenius se aplica

somente a reações em fase gasosa. (b) A equação de Arrhenius é exatamente válida. (c) O fator pré-exponencial A tem as mesmas unidades para todas as reações.

16.61 A reação $2DI \rightarrow D_2 + I_2$ tem a constante de velocidade $k = 1,2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 660 K e a energia de ativação $E_a = 177 \text{ kJ/mol}$. Calcule k a 720 K para essa reação.

16.62 As constantes de velocidade para a reação em fase gasosa $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ em várias temperaturas são ($c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$)

$10^3 k / (c^{\circ-1} \text{ s}^{-1})$	0,54	2,5	14	25	64
T/K	599	629	666	683	700

Determine E_a e A a partir de um gráfico.

16.63 Para a reação em fase gasosa $2HI \rightarrow H_2 + I_2$, os valores de k são $1,2 \times 10^{-3}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 700 e 629 K, respectivamente. Calcule E_a e A .

16.64 Que valor de k é previsto pela equação de Arrhenius quando $T \rightarrow \infty$? Esse resultado é razoável fisicamente?

16.65 O número de chilros por minuto emitidos por um grilo (*Oecanthus fultoni*) em várias temperaturas é 178 a 25,0°C, 126 a 20,3°C e 100 a 17,3°C. (a) Determine a energia de ativação para o processo de chilrar. (b) Determine a velocidade de chilração que é esperada a 14,0°C. Compare o resultado com a regra que diz que a temperatura Fahrenheit é igual a 40 mais o número de chilros emitidos por um grilo em 15 segundos.

16.66 A reação em fase gasosa $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ tem

$$k = 2,05 \times 10^{13} \exp(-24,65 \text{ kcal mol}^{-1} / RT) \text{ s}^{-1}$$

(a) Dê os valores de A e E_a . (b) Determine $k(0^\circ\text{C})$. (c) Determine $t_{1/2}$ a -50°C , 0°C e 50°C .

16.67 Para $T = 300 \text{ K}$, 310 K e 320 K , calcule a fração de colisões em que a energia cinética relativa ao longo da linha de colisão excede $(80 \text{ kJ/mol})/N_A$.

16.68 Para um sistema com os dois mecanismos competindo em (16.72), sendo a primeira etapa do segundo mecanismo a determinante da velocidade, mostre que a energia de ativação observada é

$$E_a = \frac{k_1(T)E_{a,1} + k_2(T)E_{a,2}}{k_1(T) + k_2(T)}$$

16.69 Para a reação elementar em fase gasosa $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$, encontra-se que $E_a = 116 \text{ kJ/mol}$. Considere os dados do Apêndice para determinar E_a para a reação inversa.

16.70 Para o mecanismo (1) $A + B \rightleftharpoons C + D$; (2) $2C \rightarrow G + H$, a etapa 2 é a determinante da velocidade. Dadas as energias de ativação $E_{a,1} = 120 \text{ kJ/mol}$, $E_{a,-1} = 96 \text{ kJ/mol}$ e $E_{a,2} = 196 \text{ kJ/mol}$, determine E_a para a reação global.

16.71 (a) Determine a energia de ativação de uma reação cuja constante de velocidade é multiplicada por 6,50 quando T aumenta de 300,0 K para 310,0 K. (b) Para uma reação com $E_a = 19 \text{ kJ/mol}$, (4,5 kcal/mol), por qual fator k é multiplicado quando T aumenta de 300,0 K até 310,0 K?

16.72 Para a reação em fase gasosa $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ algumas constantes de velocidade são vistas a seguir:

$10^5 k / \text{s}^{-1}$	1,69	6,73	24,9	75,0	243
$t/^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65

(a) Considere uma planilha eletrônica para representar graficamente $\ln k$ em função de $1/T$ e a partir da reta da regressão linear determine E_a e A . Use esses valores na equação de Arrhenius para encontrar $k_{i,\text{calc}}$ em cada temperatura. A seguir, calcule o erro percentual para cada k_i e calcule $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$. (b) Use a ferramenta Solver para determinar E_a e A através da minimização de $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$. Para ajudar a ferramenta Solver, faça o seguinte: Considere os valores de E_a e A para o “chute” inicial como os valores encontrados em (a). Na caixa de Opções do Solver, (1) marque Usar escala automática (esta escolha é apropriada quando as quantidades envolvidas na otimização diferem de várias ordens de grandeza); (2) marque Derivadas Central (isto dá uma estimativa mais exata para as derivadas empregadas na minimização); (3) mude os valores-padrão de precisão e convergência do Solver para valores que são no mínimo 10^5 vezes menores. Repita a minimização várias vezes, cada vez partindo de “chutes” iniciais diferentes de E_a e A , e selecione o par E_a e A que dá o menor $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$. Compare $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$ com o valor encontrado em (a) e compare os erros percentuais em $k_{i,\text{calc}}$ com os encontrados em (a). A minimização de $\sum_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$ dá um peso maior ao maior valor de k_i (maior T) e fornece um bom ajuste a esses valores às custas de ajustar os menores valores de k_i .

O procedimento apropriado para determinar E_a e A é fazer várias experiências cinéticas em cada T , de modo que o desvio-padrão σ_i possa ser calculado para k em cada T . Os pesos estatísticos ω_i são calculados como $\omega_i = 1/\sigma_i^2$, e o valor de $\sum_i \omega_i (k_{i,\text{calc}} - k_i)^2$ é minimizado através do emprego de um programa tal como o Solver do Excel. Alternativamente, podemos transformar a equação de Arrhenius em uma forma linear fazendo o log de ambos os lados da equação. Quando essa linearização é feita, os pesos estatísticos ω_i têm que ser ajustados para novos valores ω'_i . Para a transformação de k em $\ln k$, obtém-se que $\omega'_i = \omega_i k_i^2 = k_i^2/\sigma_i^2$. Se somente uma única constante de velocidade medida é disponível em cada T , uma suposição que não é irrazoável é que cada valor de k_i tem o mesmo erro percentual. Isso significa que o desvio-padrão σ_i (que é uma medida do erro característico) é aproximadamente proporcional a k_i ; $\sigma_i = ck_i$, no qual c é uma constante. Nesse caso, os pesos para uma representação gráfica linear se transformam em $\omega'_i = k_i^2/\sigma_i^2 = 1/c^2$, de modo que todos os pontos da representação gráfica linear têm o mesmo peso. O procedimento da parte (a) é então apropriado.

Seção 16.9

16.73 O $\Delta_f G_{700}^\circ$ do HI é $-11,8$ kJ/mol. Para $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, aplique os dados dos Probs. 16.63 e 16.62 para determinar (a) o número estequiométrico da etapa determinante da velocidade; (b) K_c a 629 K.

16.74 Para a reação em solução aquosa



encontra-se que $r = k[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$. Dê a expressão para a lei de velocidade da reação inversa se a etapa determinante da velocidade tem número estequiométrico (a) 1; (b) 2.

16.75 Para a reação em fase gasosa cuja etapa determinante da velocidade tem número estequiométrico s , mostre que $E_{a,f} - E_{a,b} = \Delta U^\circ/s$.

16.76 Mostre que (16.77) é válida quando as atribuições de reação direta e reação inversa são intercambiáveis.

16.77 Quando uma reação global está em equilíbrio, a velocidade direta de uma certa etapa elementar tem que ser igual à velocidade inversa daquela etapa. A soma das etapas elementares multiplicadas pelos seus números estequiométricos também dão como resultado

a reação global. Use esses fatos para mostrar que a constante de equilíbrio K_c para uma reação global cujo mecanismo tem m etapas elementares está relacionada com as constantes de velocidade das etapas elementares por $K_c = \prod_{i=1}^m (k_i / k_{-i})^{s_i}$, na qual k_i , k_{-i} e s_i são as constantes de velocidade direta e inversa, e o número estequiométrico para a i -ésima etapa elementar.

16.78 Para o mecanismo (16.8) do N_2O_5 , qual é a lei de velocidade para a reação inversa $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5$ se a etapa (b) é a etapa determinante da velocidade?

Seção 16.11

16.79 Para uma isomerização unimolecular do ciclopropano a propileno, os valores de k_{uni} em função da pressão inicial P_0 , a 470°C , são

P_0/torr	110	211	388	760
$10^5 k_{\text{uni}}/\text{s}^{-1}$	9,58	10,4	10,8	11,1

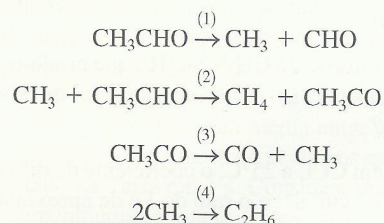
Considere o inverso da Eq. (16.85) e faça a representação gráfica desses dados de modo que dê uma reta. A partir do coeficiente angular e do coeficiente linear, calcule $k_{\text{uni}, P=\infty}$ e os parâmetros de Lindemann k_1 e k_{-1}/k_2 .

16.80 Explique por que os produtos B e C na decomposição unimolecular $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ são, cada um deles, menos efetivos na energização de A que A.

Seção 16.13

16.81 Para o mecanismo (16.88) da reação $\text{H}_2 + \text{Br}_2$, escreva as expressões para $d[\text{Br}_2]/dt$ e $d[\text{Br}]/dt$ em termos das concentrações e das constantes de velocidade (não elimine os intermediários).

16.82 Uma versão supersimplificada do mecanismo de decomposição do CH_3CHO é

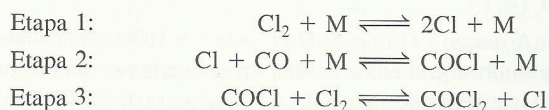


(O CHO reage para formar pequenas quantidades de várias espécies.)

(a) Identifique as etapas de iniciação, propagação e terminação (b) Qual é a reação global, desprezando os produtos minoritários formados nas etapas de iniciação e de terminação? (c) Mostre que $r = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$, em que $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$.

16.83 No tratamento da reação em cadeia $\text{H}_2 + \text{Br}_2$, as seguintes reações elementares não foram consideradas: (I) $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{H} + \text{M}$; (II) $\text{Br} + \text{HBr} \rightarrow \text{H} + \text{Br}_2$; (III) $\text{H} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{HBr} + \text{M}$. Use um raciocínio qualitativo envolvendo energias de ativação e concentrações para explicar por que a velocidade de cada uma dessas reações é desprezível em comparação com as velocidades das etapas em (16.88).

16.84 Para a reação reversível $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$, acredita-se que o mecanismo seja



(a) Identifique as etapas de iniciação, propagação e terminação. (b) Admita que cada uma das etapas 1 e 2 esteja em equilíbrio e encontre a lei de velocidade para a reação direta. (c) Qual é a lei de velocidade para a reação inversa?

16.85 Seja E_a a energia de ativação para a constante de velocidade de k em (16.95). (a) Relacione E_a a $E_{a,1}$, $E_{a,-1}$ e $E_{a,2}$. (b) A medida de $k(T)$ dá $E_a = 40,6$ kcal/mol e $A = 1,6 \times 10^{11}$ dm^{3/2} mol^{-1/2} s⁻¹. Considere os dados no Apêndice para calcular $E_{a,2}$ e encontre uma expressão para a constante de velocidade k_2 de uma etapa elementar como uma função de T .

16.86 (a) Para uma polimerização de adição de radicais livres com $k_i = 5 \times 10^{-5}$ s⁻¹, $f = 0,5$, $k_t = 2 \times 10^7$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹, e $k_p = 3 \times 10^3$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹, e com concentrações iniciais $[M] = 2$ mol/dm³ e $[I] = 0,008$ mol/dm³, calcule as seguintes grandezas para os primeiros estágios da reação, quando $[M]$ e $[I]$ estão próximos de seus valores iniciais: $[R_{tot}]$, $\langle GP \rangle$, $-d[M]/dt$ e $d[P_{tot}]/dt$; admita que a terminação se dá por combinação. (b) Repita o cálculo de (a) quando a terminação é por desproporcionamento.

16.87 Para algumas polimerizações de adição de radical livre, não é necessário incluir uma substância inibidora I . Em vez disso, o aquecimento do monômero produz radicais livres que iniciam a polimerização. Admita que I está ausente e que a reação de iniciação seja $2M \rightarrow 2R\cdot$ com constante de velocidade k_i . Determine as expressões para $-d[M]/dt$, $[R_{tot}]$ e $\langle GP \rangle$ modificando o tratamento dado neste livro. Admita que a terminação é por combinação.

Seção 16.14

16.88 Para a reação elementar $A \rightleftharpoons 2C$, mostre que se um sistema em equilíbrio é submetido a uma pequena perturbação, então $[A] - [A]_{eq}$ é dada pela equação seguindo (16.110) se τ é definido como $\tau^{-1} \equiv k_f + 4k_b[C]_{eq}$.

Seção 16.15

16.89 Para a fotólise do $CH_3NNC_2H_5$, que produtos serão obtidos se a reação é realizada (a) em fase gasosa; (b) em solução com um solvente inerte?

16.90 Para I em CCl_4 a 25°C, o coeficiente de difusão é estimado como $4,2 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ e o raio do I é de aproximadamente 2 Å. Calcule k_D para $I + I \rightarrow I_2$ em CCl_4 , a 25°C, e compare com o valor observado de $0,8 \times 10^{10}$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹.

16.91 (a) Mostre que, para uma reação controlada por difusão não iônica, $E_a \approx RT - RT^2 \eta^{-1} d\eta/dT$. (b) Considere os dados do Probl. 15.56 para calcular E_a para essa reação em água, a 25°C.

Seção 16.16

16.92 Verdadeiro ou falso? (a) Na catálise homogênea, o catalisador não aparece na lei de velocidade. (b) Um catalisador não aparece em uma reação global. (c) Na catálise homogênea, a duplicação da concentração do catalisador não alterará a velocidade. (d) Na catálise homogênea, o catalisador não aparece em nenhuma etapas do mecanismo.

Seção 16.17

16.93 A reação $CO_2(aq) + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$ catalisada pela enzima anidrase carbônica bovina foi estudada em um dispositivo de fluxo interrompido em pH 7,1 e temperatura de 0,5°C. Para uma

concentração inicial de enzima de $2,8 \times 10^{-9}$ mol dm⁻³, as velocidades iniciais como função de $[CO_2]_0$ são (em que $c^\circ \equiv 1$ mol/dm³):

$10^3[CO_2]_0/c^\circ$	1,25	2,50	5,00	20,0
$10^4 r_0/(c^\circ \text{ s}^{-1})$	0,28	0,48	0,80	1,5 ₅

Determine k_2 e K_M a partir do gráfico de Lineweaver-Burk.

16.94 (a) Resolva a equação de Michaelis-Menten (16.124) para $k_2[E]_0$ e mostre que (16.124) pode ser reescrita como $r_0 = -K_M r_0/[S]_0 + k_2[E]_0$. (b) Uma representação gráfica de Eadie-Hofstee mostra um gráfico de r_0 em função de $r_0/[S]_0$ e geralmente conduz a resultados mais exatos que um gráfico de Lineweaver-Burke. Use os dados do Probl. 16.93 para preparar um gráfico de Eadie-Hofstee, e então determine k_2 e K_M . Compare com os resultados do Probl. 16.93. [Existem muitos outros métodos para analisar dados de cinéticas enzimáticas. Veja J. G. W. Raaijmakers, *Biometrics*, **43**, 793 (1987).]

16.95 Obtenha uma expressão para r quando a etapa -2 não é desprezada no mecanismo de Michaelis-Menten.

Seção 16.18

16.96 Para o N_2 adsorvido sobre uma determinada amostra de carvão a -77°C, os volumes adsorvidos (recalculados para 0°C e 1 atm) por grama de carvão em função da pressão de N_2 são

P/atm	3,5	10,0	16,7	25,7	33,5	39,2
$v/(\text{cm}^3/\text{g})$	101	136	153	162	165	166

(a) Ajuste uma isoterma de Langmuir (16.128) aos dados e dê os valores de v_{mon} e b . (b) Ajuste uma isoterma de Freundlich aos dados e dê os valores de k e a . (c) Calcule v a 7,0 atm usando tanto a isoterma de Langmuir como a isoterma de Freundlich.

16.97 A isoterma de Temkin para adsorção de gases sobre sólidos é dada por $v = r \ln sP$, na qual r e s são constantes. (a) O que deve ser representado graficamente em função do quê para dar uma linha reta quando a isoterma de Temkin é obedecida? (b) Ajuste a isoterma de Temkin aos dados do Probl. 16.96 e calcule r e s .

16.98 Além de representar graficamente $1/v$ em função de $1/P$, há uma outra maneira de representar graficamente a isoterma de Langmuir (16.128) de modo a obter uma linha reta. Qual é essa maneira?

16.99 Para o N_2 adsorvido sobre uma certa amostra de pó de ZnO a 77K, os volumes adsorvidos (recalculados para 0°C e 1 atm) por grama de ZnO em função da pressão de N_2 são

P/torr	$v/(\text{cm}^3/\text{g})$	P/torr	$v/(\text{cm}^3/\text{g})$	P/torr	$v/(\text{cm}^3/\text{g})$
56	0,798	183	1,06	442	1,71
95	0,871	223	1,16	533	2,08
145	0,978	287	1,33	609	2,48

O ponto de ebulição normal do N_2 é 77 K. (a) Represente graficamente v em função de P e decida se a equação mais apropriada é a de Langmuir ou a equação BET. (b) Use a equação que você escolheu em (a) para determinar o volume v_{mon} necessário para formar uma monocamada; determine também a outra constante na equação da isoterma. (c) Admita que uma molécula de N_2 adsorvida ocupa uma área de 16 Å^2 e calcule a área superficial de 1,00 g de ZnO em pó.

16.100 Mostre que para $\theta \ll 1$, a isoterma de Langmuir (16.128) se reduz à isoterma de Freundlich com $a = 1$.

16.101 Mostre que as hipóteses de Langmuir conduzem a (16.129) para uma mistura de gases A e B apresentando, em equilíbrio, adsorção não dissociativa com um sólido.

16.102 Para o H_2 adsorvido sobre W em pó, foram determinados os seguintes dados:

θ	0,005	0,005	0,10	0,10	0, 10
P/torr	0,0007	0,03	8	23	50
$t/^\circ\text{C}$	500	600	500	600	700

na qual t é a temperatura Celsius e P é a pressão do H_2 em equilíbrio com o tungstênio em uma fração de superfície recoberta θ . (a) Para $\theta = 0,005$, determine o $\Delta \bar{H}_a$ médio em uma faixa de 500°C a 600°C . (b) Para $\theta = 0,10$, determine o $\Delta \bar{H}_a$ médio em cada uma das faixas de 500°C a 600°C e de 600°C a 700°C .

16.103 (a) Escreva a isoterma BET na forma $v/v_{\text{mon}} = f(P)$. (b) Mostre que se $P \ll P^*$, a isoterma BET se reduz à isoterma de Langmuir.

16.104 Quando o CO adsorvido quimicamente sobre W é aquecido gradativamente, uma quantidade substancial de gás é desprendida na faixa de temperatura de 400 a 600 K, e uma quantidade substancial é desprendida na faixa de 1400 a 1800 K, não existindo muito desprendimento nas outras temperaturas. O que isso sugere a respeito da adsorção química do CO sobre tungstênio?

Seção 16.19

16.105 As meias-vidas observadas para a decomposição do NH_3 , catalisada por W, a 1100°C , como função da pressão inicial de NH_3 , P_0 , para uma massa constante de catalisador e um volume de recipiente constante são 7,6; 3,7 e 1,7 min para os valores de P_0 de 265, 130 e 58 torr, respectivamente. Determine a ordem da reação.

16.106 Acredita-se que N_2 e H_2 são adsorvidos quimicamente sobre Fe como átomos de N e H, que então reagem através de várias etapas para dar NH_3 . Qual seria o número estequiométrico da etapa determinante da velocidade na síntese do NH_3 catalisada por Fe, se a etapa determinante da velocidade fosse: (a) $N_2 + 2* \rightarrow 2N*$; (b) $H_2 + 2* \rightarrow 2H*$; (c) $N* + H* \rightarrow *NH + *$; (d) $*NH + H* \rightarrow *NH_2 + *$; (e) $*NH_2 + H* \rightarrow *NH_3 + *$; (f) $*NH_3 \rightarrow NH_3 + *$? As medidas de velocidade usando marcadores isotópicos indicam que o número estequiométrico da etapa determinante da velocidade é provavelmente 1 para a síntese do NH_3 sobre ferro. O que isso indica a respeito da etapa determinante da velocidade? Escreva a reação global com os menores inteiros possíveis.

16.107 Obtenha a isoterma de Langmuir (16.130) para a adsorção dissociativa $A_2(g) \rightarrow 2A(ads)$, usando um procedimento semelhante àquele usado para obter a isoterma de adsorção não dissociativa (16.127).

16.108 Quando $CO(g)$ sofre adsorção química não dissociativa sobre o plano (111) de um cristal de Pt a 300 K, a quantidade máxima de CO adsorvido é $2,3 \times 10^{-9}$ mol por cm^2 de superfície. (a) Quantos sítios de adsorção têm essa superfície por cm^2 ? (b) O produto Pt da pressão do gás vezes o tempo que a superfície do sólido é exposta a essa pressão é frequentemente medido em unidades de langmuirs, no qual um langmuir (L) é igual a 10^{-6} torr $\cdot$ s. Quando uma superfície de Pt (111) limpa de área igual a $5,00 \text{ cm}^2$ é exposta

a $0,43$ langmuir de $CO(g)$ a 300 K, $9,2 \times 10^{-10}$ mol de CO é adsorvido quimicamente. Determine a fração θ de sítios ocupados. Calcule assim o coeficiente de aderência em $\theta = 0$.

16.109 Para o CO adsorvido sem dissociação sobre o plano (111) de Ir, $A_{\text{des}} = 2,4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ e $E_{a,\text{des}} = 151 \text{ kJ/mol}$. Determine a meia-vida do CO adsorvido quimicamente sobre Ir(111) a (a) 300 K; (b) 700 K.

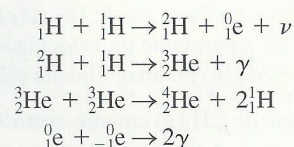
16.110 Para os átomos de nitrogênio adsorvidos quimicamente sobre o plano (110) do W, $D_0 = 0,014 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $E_{a,\text{mig}} = 88 \text{ kJ/mol}$. Determine o deslocamento rms em uma dada direção de um desses átomos de N adsorvido quimicamente em 1 s e em 100 s a 300 K.

16.111 Para uma molécula adsorvida quimicamente, um valor típico de A_{des} pode ser 10^{15} s^{-1} . Para uma molécula cuja adsorção química não é ativada, calcule a meia-vida sobre a superfície do adsorvente a 300 K, se $| \Delta H_{\text{ads}} |$ vale (a) 50 kJ/mol; (b) 100 kJ/mol; (c) 200 kJ/mol.

16.112 Mostre que para uma meia-reação em um eletrodo de uma célula galvânica ou de uma célula eletrolítica, a velocidade de conversão por unidade de área superficial é $r_s = j/nF$, no qual n é o número de elétrons na meia-reação e $j \equiv I/A$ é a densidade de corrente.

Generalidades

16.113 Acredita-se que o mecanismo dominante da fusão nuclear do hidrogênio produzindo hélio no Sol seja o seguinte:



em que a última reação é a aniquilação elétron-pósitron, ν é um neutrino e γ é um fóton de raio gama. (a) Qual é a reação global? Qual é o número estequiométrico de cada etapa no mecanismo? (b) A isoterma ΔU_m para essa reação de fusão é $-2,6 \times 10^9 \text{ kJ/mol}$. O Sol irradia $3,9 \times 10^{26} \text{ J/s}$. Quantos mols de ${}^4\text{He}$ são produzidos a cada segundo no Sol? (c) A distância média entre a Terra e o Sol é $1,5 \times 10^8 \text{ km}$. Determine o número de neutrinos que atingem um centímetro quadrado da Terra em 1 s. Considere que o centímetro quadrado seja perpendicular à reta que passa pelo centro da Terra e do Sol.

16.114 (a) Para a reação elementar $B(g) + C(g) \rightarrow \text{produtos}$, mostre que se a reação ocorre em toda colisão, então $k_{\text{máx}} = Z_{BC}/N_A[B][C]$. (b) Calcule $k_{\text{máx}}$ a 300 K para os valores típicos $M_B = 30 \text{ g/mol}$, $M_C = 50 \text{ g/mol}$, $r_B + r_C = 4 \text{ Å}$.

16.115 Use o NIST Chemical Kinetics Database (Banco de Dados de Cinética Química do NIST) em kinetics.nist.gov para obter A e E_a da reação em fase gasosa $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$. Sugestão: Omite os coeficientes estequiométricos quando entrar com os reagentes e produtos e clique em Set Unit Preferences para acessar as unidades usadas neste capítulo.

16.116 Verdadeiro ou falso? (a) A meia-vida é independente da concentração inicial somente para reações de primeira ordem. (b) As unidades de uma constante de velocidade de primeira ordem são s^{-1} . (c) A alteração da temperatura muda as constantes de velocidade. (d) Reações elementares com molecularidade maior que 3 geralmente não ocorrem. (e) Para uma reação homogênea, $J = d\xi/dt$, na qual J é a velocidade de conversão e ξ é o avanço da

reação. (f) $K_c = k_f/k_b$ para toda reação em um sistema ideal. (g) Se as ordens parciais são diferentes dos coeficientes na reação balanceada, a reação tem que ser constituída de várias etapas. (h) Se as ordens parciais são iguais aos coeficientes correspondentes na reação balanceada, a reação tem que ser simples. (i) Para uma reação elementar, as ordens parciais são determinadas pela estequiometria da reação. (j) Para uma reação com $E_a > 0$, quanto maior a energia de ativação, mais rapidamente a constante de velocidade aumenta

com a temperatura. (k) A presença de um catalisador homogêneo não pode mudar a composição de equilíbrio de um sistema. (l) Como as concentrações dos reagentes diminuem com o tempo, a velocidade r de uma reação sempre diminui quando o tempo aumenta. (m) O conhecimento da lei de velocidade de uma reação permite decidir sem ambiguidades qual é o mecanismo. (n) As energias de ativação nunca são negativas.

PROBLEMAS DE REVISÃO

R16.1 Para o $O_2(g)$ a $25^\circ C$ e 1 bar, calcule a energia translacional média por molécula e a velocidade média quadrática molecular.

R16.2 O nuclídeo X tem dois modos de decaimento: $X \rightarrow B$, com constante de decaimento λ_1 , e $X \rightarrow C$ com constante de decaimento λ_2 . Expresse $t_{1/2}$ de X em termos de λ_1 e λ_2 . (Veja Probl. 16.19.)

R16.3 Determine a expressão de $\langle v \rangle^4$ para as moléculas de um gás ideal. Calcule essa grandeza para o N_2 a 300 K.

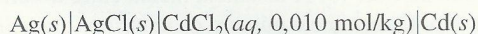
R16.4 A constante de velocidade k para uma determinada reação é multiplicada por 3,40 quando a temperatura aumenta de 302,0 K para 315,0 K. Calcule a razão k_{320}/k_{302} , em que os subscritos são temperaturas.

R16.5 Se a temperatura de um gás aumenta de 300 K até 600 K, por qual fator a velocidade molecular média é multiplicada?

R16.6 Dê as unidades no SI de (a) $\mathcal{E}$; (b) μ (c) η (d) o livre percurso médio; (e) u ; (f) a constante de velocidade para uma reação de terceira ordem; (g) ϕ ; (h) polarizabilidade elétrica.

R16.7 A viscosidade do $CH_4(g)$ em uma certa T e P é $10,3 \mu Pa \cdot s$. Com a ajuda dos dados do Apêndice, calcule a condutividade térmica nessa T e P . (Os valores de T e P que não estão sendo revelados são diferentes, mas não muito, da T e P ambientes. Não é permitido que você utilize valores de T e P em seu cálculo.)

R16.8 Com ajuda da Tabela 13.1 e da equação de Davies, calcule, a $25^\circ C$, a fem da célula



R16.9 A viscosidade do gás etano, a $0^\circ C$ e 1 atm, é $85,5 \mu P$. Determine seu diâmetro molecular considerando o modelo de esfera rígida.

R16.10 Para o $Mg^{2+}(aq)$, a $25^\circ C$ e 1 atm, a mobilidade elétrica em diluição infinita é $55,0 \times 10^{-9} m^2 V^{-1} s^{-1}$. Calcule o raio iônico do $Mg^{2+}(aq)$. A viscosidade da água a $25^\circ C$ é $0,89 \text{ cP}$.

R16.11 Escreva um mecanismo de reação de três etapas em que A e B são os reagentes, I e J são intermediários, C é um catalisador e R e S são produtos.

R16.12 Para um sistema no qual a reação em fase gasosa $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ está ocorrendo, o coeficiente angular de um gráfico de

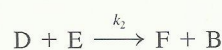
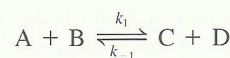
$[H_2]$ em função de t em $t = 185 \text{ s}$ é $0,00056 \text{ mol L}^{-1} s^{-1}$. Determine a velocidade da reação nesse instante.

R16.13 Use a Tabela 13.1 para determinar, a $25^\circ C$, a constante de equilíbrio para $2Ga^{3+}(aq) + 3Zn(s) \rightarrow 2Ga(s) + 3Zn^{2+}(aq)$.

R16.14 A reação em fase gasosa $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$, catalisada por NO, tem a lei de velocidade $r = k[O_2][NO]^2$. Proponha um mecanismo que dê essa lei de velocidade.

R16.15 Para uma reação com a lei de velocidade $d[A]/dt = -k[A]^n$, sendo $n \neq 1$, obtenha a expressão para $[A]$ como uma função do tempo.

R16.16 (a) Aplique a aproximação do estado estacionário para o mecanismo



de modo a obter a lei de velocidade. (b) Agora aplique a aproximação da etapa determinante da velocidade, admitindo que a primeira etapa está próxima do equilíbrio e que a segunda etapa é determinante da velocidade.

R16.17 Verdadeiro ou falso? (a) a célula do Probl. R16.8, a fem é a diferença de potencial de circuito aberto entre o eletrodo de Cd e o eletrodo de Ag. (b) Constantes de velocidade sempre aumentam quando T aumenta. (c) A condutividade κ de uma solução eletrolítica aquosa sempre aumenta quando a concentração do eletrólito aumenta. (d) A energia cinética molecular média do $H_2(g)$, a $25^\circ C$, é igual à energia cinética molecular média do $N_2(g)$, a $25^\circ C$. (e) A catálise por sólidos geralmente envolve adsorção química.

R16.18 Para cada uma das grandezas em fase gasosa, estabeleça se ela pode ser calculada sem o conhecimento do diâmetro molecular: (a) $z_b(c)$; (b) v_{rms} ; (c) η ; (d) λ ; (e) ϵ_u ; (f) a condutividade térmica; (g) a velocidade das colisões moleculares com uma parede.

R16.19 Partindo da relação entre ΔG° e $\mathcal{E}^\circ$, obtenha uma equação para $d\mathcal{E}^\circ/dT$.

Teorias das Velocidades de Reação

CAPÍTULO 22

SUMÁRIO DO CAPÍTULO

- 22.1 Teoria da Colisão de Esferas Rígidas das Reações em Fase Gasosa
- 22.2 Superfícies de Energia Potencial
- 22.3 Dinâmica de Reação Molecular
- 22.4 Teoria do Estado de Transição para Reações em Fase Gasosa
- 22.5 Formulação Termodinâmica da Teoria do Estado de Transição para Reações em Fase Gasosa
- 22.6 Reações Unimoleculares
- 22.7 Reações Trimoleculares
- 22.8 Reações em Solução
- 22.9 Resumo

Este capítulo discute o cálculo teórico das constantes de velocidade de reações químicas elementares. Se um mecanismo de reação consiste em diversas etapas, as teorias deste capítulo podem ser aplicadas a cada etapa elementar para calcular sua constante de velocidade. A predição teórica exata das velocidades de reação é um problema ainda sem solução e é objeto de muita pesquisa na atualidade.

As Seções 22.1 a 22.7 tratam das reações em fase gasosa. Reações em solução são consideradas na Seção 22.8.

22.1 TEORIA DA COLISÃO DE ESFERAS RÍGIDAS DAS REAÇÕES EM FASE GASOSA

A teoria da colisão de esferas rígidas (desenvolvida por volta de 1920) utiliza as seguintes hipóteses para chegar a uma expressão para a constante de velocidade de uma reação elementar bimolecular em fase gasosa. (a) As moléculas são esferas rígidas. (b) Para a reação ocorrer entre as moléculas B e C, as duas moléculas têm que colidir. (c) Nem todas as colisões levam à reação. A reação ocorre se, e somente se, a energia cinética translacional relativa ao longo da linha que une os centros das moléculas colidentes é maior que uma **energia crítica**, $\epsilon_{\text{crítica}}$ (Fig. 22.1). (d) A distribuição de Maxwell-Boltzmann das velocidades moleculares no equilíbrio é mantida durante a reação.

A hipótese (a) é uma aproximação grosseira. As moléculas poliatômicas não são esféricas, mas têm uma estrutura, e a função potencial de esferas rígidas (Fig. 21.21b) é uma caricatura grotesca das interações intermoleculares. A hipótese (c) parece razoável, uma vez que é necessária uma energia mínima para iniciar a quebra das ligações relevantes para provocar a reação. Veremos na Seção 22.3 que a hipótese (c) é, de certa forma, inexata.

E sobre a hipótese (d)? Segundo a hipótese (c), são as moléculas rápidas que reagem. Assim, as moléculas que estão reagindo (moléculas reagentes) com alta energia são continuamente removidas da mistura gasosa. A distribuição de equilíbrio das velocidades moleculares é mantida pelas colisões moleculares. Na maioria das reações, a energia crítica (que logo veremos ser aproximadamente a mesma que a energia de ativação experimental) é muito maior que a energia translacional molecular média $\frac{3}{2}kT$. (Energias de ativação bimolecular típicas em fase gasosa variam 3 a 30 kcal/mol, comparadas com 0,9 kcal/mol para $\frac{3}{2}RT$ à temperatura ambiente.) Consequentemente, apenas uma pequena fração das colisões produzem a reação. Uma vez que a velocidade das colisões é normalmente muito maior que a velocidade de desaparecimento das moléculas reagentes com alta energia, a redistribuição de energia por colisões é capaz de manter a distribuição de Maxwell das velocidades durante a reação. Para o extremo oposto, em que $\epsilon_{\text{crítica}} \approx 0$, virtualmente todas as colisões B-C levam à reação, e tanto as moléculas reagentes de baixa quanto de alta energia são removidas da mistura. Um estudo cuidadoso [B. M. Morris e R. D. Present, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4862 (1969)] mostrou que para todos os valores de $\epsilon_{\text{crítica}}/kT$, as correções na velocidade devido ao afastamento da distribuição de Maxwell são pequenas.

Para calcular a velocidade de reação em fase gasosa, simplesmente calculamos a velocidade de colisões para as quais a energia translacional relativa ao longo da linha dos centros – a linha que passa pelo centro das moléculas colidindo – ϵ_{lc} é maior que $\epsilon_{\text{crítica}}$. As equações (17.77) a (17.80) mostram que $\epsilon_{lc} = \frac{1}{2}\mu(v_{C,lc} - v_{B,lc})^2$, onde $\mu = m_B m_C / (m_B + m_C)$ e $v_{C,lc}$

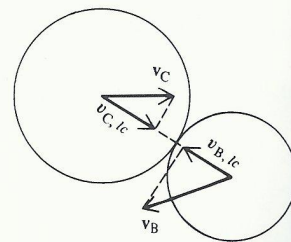


Figura 22.1

Componentes das velocidades de duas moléculas colidentes ao longo da linha que une os seus centros (linha dos centros), $v_{C,lc}$ e $v_{B,lc}$.

e $v_{B,lc}$ são mostradas na Fig. 22.1. A Eq. (14.63) permite o cálculo de Z_{BC} , o número total de colisões B-C por unidade de tempo e de volume quando o gás está em equilíbrio. Z_{BC} foi obtido da distribuição de Maxwell das velocidades; portanto, de acordo com a hipótese (d) vista anteriormente, empregamos (14.63) no sistema de reação. O número de moléculas que reagem na unidade de tempo e de volume é igual a Z_{BC} multiplicado pela fração ϕ de colisões para as quais $\epsilon_{lc} \geq \epsilon_{crítica}$. Como o cálculo rigoroso dessa fração é complicado (veja *Moore e Pearson*, cap. 4), apresentaremos apenas um argumento plausível em vez de uma dedução.

Há dois componentes da velocidade envolvidos (ou seja, o componente da velocidade de cada molécula ao longo da linha dos centros). Devemos então suspeitar que ϕ seja igual à fração de moléculas em um gás bidimensional hipotético cuja energia translacional $\epsilon = \epsilon_x + \epsilon_y = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}mv^2$ exceda $\epsilon_{crítica}$. Uma dedução similar àquela que deu a distribuição (14.44) em um gás tridimensional mostra que a fração de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$ em um gás bidimensional é (Probl. 14.17)

$$(m/2\pi kT)e^{-mv^2/2kT} \times 2\pi v dv = (m/kT)e^{-mv^2/2kT} v dv \quad (22.1)$$

O emprego de $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$ e $d\epsilon = mv dv$ dá a fração de moléculas com energia entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ como $(1/kT)e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$. A integração dessa expressão desde $\epsilon_{crítica}$ até ∞ dá a fração ϕ com energia translacional maior que $\epsilon_{crítica}$ como sendo $e^{-\epsilon_{crítica}/kT}$. A dedução rigorosa mostra que ϕ é realmente igual a $e^{-\epsilon_{crítica}/kT}$.

Portanto, o número de moléculas de B que reage por unidade de volume por segundo na reação bimolecular elementar $B + C \rightarrow$ produtos é $Z_{BC}e^{-E_{crítica}/RT}$, onde $E_{crítica} \equiv N_A\epsilon_{crítica}$ é a energia crítica em uma base molar e N_A é a constante de Avogadro. A velocidade de reação r em (16.3) é definida em termos de mols, logo $r = Z_{BC}e^{-E_{crítica}/RT}/N_A$. Como $r = k[B][C]$, a constante de velocidade prevista é

$$k = \frac{Z_{BC}e^{-E_{crítica}/RT}}{N_A[B][C]} \quad (22.2)$$

O emprego de (14.63) para Z_{BC} com $N_B/V = N_A n_B/V = N_A[B]$ e $N_C/V = N_A[C]$ dá

$$k = N_A \pi (r_B + r_C)^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} e^{-E_{crítica}/RT} \quad \text{para } B \neq C \quad (22.3)$$

Para a reação bimolecular $2B \rightarrow$ produtos, a velocidade de reação é dada por (16.4) e (16.5) como $r \equiv -\frac{1}{2}d[B]/dt = k[B]^2$. A velocidade de desaparecimento de B é $-d[B]/dt = 2Z_{BB}e^{-E_{crítica}/RT}/N_A$. O fator 2 aparece porque duas moléculas de B desaparecem a cada colisão reativa. Portanto, $k = -\frac{1}{2}(d[B]/dt)/[B]^2 = Z_{BB}e^{-E_{crítica}/RT}/N_A[B]^2$. A substituição de (14.64) com $N_B/V = N_A[B]$ dá

$$k = \frac{1}{2^{1/2}} N_A \pi d_B^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_B} \right)^{1/2} e^{-E_{crítica}/RT} \quad \text{para } B = C \quad (22.4)$$

As Eqs. (22.3) e (22.4) têm a forma $\ln k = \text{const} + \frac{1}{2} \ln T - E_{crítica}/RT$. A definição (16.68) dá a energia de ativação como $E_a \equiv RT^2 d \ln k/dT = RT^2 (1/2T + E_{crítica}/RT^2)$:

$$E_a = E_{crítica} + \frac{1}{2}RT \quad (22.5)$$

A substituição de (22.5) e (22.3) em $A \equiv ke^{E_a/RT}$ [Eq. (16.69)] dá o fator pré-exponencial como

$$A = N_A \pi (r_B + r_C)^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} e^{1/2} \quad \text{para } B \neq C \quad (22.6)$$

Como $\frac{1}{2}RT$ é pequeno, a energia crítica das esferas rígidas é aproximadamente igual à energia de ativação. A simples teoria da colisão não fornece nenhum meio de calcular $E_{crítica}$, permitindo apenas a obtenção do fator pré-exponencial A . Devido à natureza aproximada da teoria, a dependência prevista de A com a $T^{1/2}$ não deve ser levada seriamente em conta.

EXEMPLO 22.1 Obtenção de A pela teoria da colisão de esferas rígidas

A reação (elementar) bimolecular $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ tem uma energia de ativação observada experimentalmente de 51,0 kcal/mol e um fator pré-exponencial $3,5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para a faixa de temperatura de 2400 a 3000 K. Medidas de viscosidade e a Eq. (15.25) fornecem os diâmetros de esferas rígidas como $d(\text{O}_2) = 3,6 \text{ \AA}$ e $d(\text{CO}) = 3,7 \text{ \AA}$. Calcule o fator A pela teoria da colisão de esferas rígidas e compare com o valor experimental.

A Eq. (22.6) dá, para a temperatura média de 2700 K:

$$A = (6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(3,14)(3,6_5 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \\ \times \left[\frac{8(8,3 \text{ J/mol-K})(2700 \text{ K})}{3,14} \left(\frac{\text{mol}}{0,028 \text{ kg}} + \frac{\text{mol}}{0,032 \text{ kg}} \right) 2,72 \right]^{1/2} \\ A = 8,1 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,1 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(O uso de 2400 K ou 3000 K em vez de 2700 K alteraria A apenas ligeiramente.) O fator A calculado é 230 vezes o valor experimental de A . Como os valores experimentais são normalmente exatos até um por um fator de 3 vezes, a discrepância entre teoria e experimento não pode ser atribuída ao erro experimental.

Exercício

A reação em fase gasosa $\text{F}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{F} + \text{FCIO}_2$ tem $A = 1,3 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na faixa de temperatura de 230 a 250 K. Qual é o valor de $r_B + r_C$ na equação da teoria da colisão que é consistente com esse valor de A ? Este valor de $r_B + r_C$ é razoável? (Resposta: 0,030 Å.)

Para a maioria das reações, os valores calculados de A são muito maiores que os observados. Assim, nos anos 1920, a teoria da colisão de esferas rígidas foi modificada pela adição de um fator p no lado direito das Eqs. (22.2) a (22.4) e (22.6). O fator p é chamado *fator estérico* (ou *de probabilidade*). O argumento é que as moléculas colidentes devem ser orientadas adequadamente para que as colisões possam produzir uma reação; p (que fica entre 0 e 1) supostamente representa a fração das colisões nas quais as moléculas têm a orientação correta. Por exemplo, para $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$, podemos esperar que a reação ocorra se o carbono do CO atingir o O_2 , mas não o oxigênio. A teoria da colisão de esferas rígidas não fornece nenhum meio de calcular p teoricamente. Ao contrário, p é obtido da razão entre o valor experimental de A e o valor de A dado pela teoria da colisão. Assim, para $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$, $p = 1/230 = 0,0043$. Com essa abordagem, p é simplesmente um parâmetro ajustável que leva a teoria a concordar com o experimento.

A ideia de uma orientação própria necessária para a reação é válida, mas p também inclui contribuições que surgem por se considerar um potencial de esferas rígidas e ignorar a rotação e vibração molecular. Valores típicos de p variam de 1 a 10^{-6} , tendendo a ser menores para reações que envolvem moléculas maiores, como seria esperado se p fosse devido pelo menos em parte às exigências de orientação.

Para reações trimoleculares, precisamos de uma velocidade de colisão de três partículas. Como a probabilidade de que três esferas rígidas colidam precisamente no mesmo instante é muitíssimo pequena, uma colisão de três corpos é definida como aquela na qual as três moléculas estão a uma curta distância específica uma da outra. Com essa definição, observa-se que a velocidade de colisão trimolecular por unidade de volume é proporcional a $[\text{A}][\text{B}][\text{C}]$. A expressão para k é omitida.

22.2 SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

A teoria da colisão de esferas rígidas da cinética química não fornece constantes de velocidade exatas. Uma teoria correta deve empregar as forças intermoleculares verdadeiras entre

as moléculas reagentes e deve considerar a estrutura interna das moléculas e suas vibrações e rotações. Nas reações químicas, as ligações são formadas e rompidas; logo, devemos considerar as forças que atuam sobre os átomos nas moléculas. Durante uma colisão molecular, a força sobre um átomo depende das forças intramoleculares (que determinam os movimentos de vibração em uma molécula) e das forças intermoleculares (Seção 21.10). Não podemos tratar separadamente cada uma das moléculas colidentes, mas devemos considerar que as duas moléculas formam uma única entidade quantomecânica, que chamaremos de **supermolécula**. Não se deve pensar que a supermolécula tenha existência permanente ou estabilidade; ela existe apenas durante o processo de colisão.

A força sobre um certo átomo na supermolécula é determinada pela energia potencial V da supermolécula. A Eq. (2.17) dá $F_{x,a} = -\partial V/\partial x_a$, onde $F_{x,a}$ é o componente x da força sobre o átomo a e V é a energia potencial para o movimento dos átomos na supermolécula. (A expressão “movimento dos átomos” na última frase pode ser substituída por “movimento dos núcleos”, uma vez que os elétrons seguem perfeitamente o movimento nuclear; Seção 19.2.) A energia potencial V da supermolécula é determinada da mesma forma como é calculada a energia potencial para o movimento de vibração dos núcleos em uma molécula comum. Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, resolvemos a equação de Schrödinger eletrônica $\hat{H}_e \psi_e = \varepsilon_e \psi_e$ [Eq. (19.7)] para uma configuração nuclear fixa. A energia ε_e é igual a V na configuração nuclear escolhida. Variando-se a configuração nuclear, obtemos V como uma função das coordenadas nucleares.

Se a supermolécula tem N átomos, existem $3N$ coordenadas nucleares. Tal como em uma molécula comum, há três coordenadas de translação e três de rotação. Essas coordenadas não alteram V (uma vez que não alteram as distâncias internucleares) e, assim, V é uma função de $3N - 6$ coordenadas. Se V fosse uma função de duas variáveis x e y , poderíamos representar graficamente V no espaço tridimensional; este gráfico é uma superfície (a *superfície de energia potencial*) cuja distância acima do plano xy no ponto $x = a$, $y = b$ é igual a $V(a, b)$. Como geralmente V é uma função de mais que duas variáveis, este gráfico normalmente não pode ser feito. Ainda assim, a função V continua a ser denominada **superfície de energia potencial**, independentemente do número de variáveis das quais ela dependa.

Considere alguns exemplos. A colisão bimolecular mais simples é entre dois átomos. Neste caso, V é uma função de somente uma variável, a distância interatômica R . (A supermolécula tem $N = 2$ e é linear. Há somente duas coordenadas de rotação e $3N - 3 - 2 = 1$.) A função $V(R)$ é a familiar curva de energia potencial para a molécula diatômica formada por dois átomos. Por exemplo, para dois átomos de H colidentes, a supermolécula é H_2 . Sua $V(R)$ é dada pela segunda curva mais baixa da Fig. 19.5 se os spins dos elétrons forem paralelos, e pela curva mais baixa se os spins forem antiparalelos. Como há três funções de spin de dois elétrons que têm número quântico do spin total $S = 1$ e apenas uma função de spin que tem $S = 0$ [Eqs. (18.40) e (18.41)], dois átomos de H irão se repelir mutuamente em 75% das colisões. Mesmo quando os spins forem antiparalelos, não será formada uma molécula estável, pois é necessário um terceiro corpo para remover alguma energia de ligação e evitar a dissociação (Seção 16.12).

Dois átomos colidentes de He em seus estados fundamentais irão sempre se repelir mutuamente (exceto pela atração de van der Waals, muito fraca, em R relativamente grande). Uma aproximação grosseira para $V(R)$ é o potencial de Lennard-Jones.

Dois átomos em colisão são um caso muito especial. Considere as características gerais de V quando duas moléculas poliatômicas estáveis, de camadas fechadas, colidem. Em distâncias relativamente grandes, a fraca atração de van der Waals (Seção 21.10) faz com que V diminua levemente à medida que as moléculas se aproximam mutuamente. Quando elas estiverem suficientemente próximas para que suas densidades eletrônicas se sobreponham apreciavelmente, aparecem as forças repulsivas de Pauli, fazendo V aumentar substancialmente. Se as moléculas colidentes não estiverem orientadas adequadamente para reagir, a repulsão a curta distância faz com que elas se afastem sem reagir. Entretanto, se as moléculas B e C estiverem orientadas adequadamente e tiverem energia cinética relativa suficiente para se aproximarem bastante uma da outra, uma nova ligação pode ser formada entre elas, geralmente acompanhada pela quebra simultânea de uma ou mais ligações nas moléculas originais, levando, portanto, à formação dos produtos D e E. A repulsão de Pauli entre D e E faz com

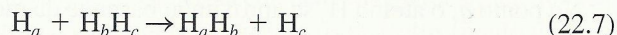
que eles se afastem um do outro, com uma diminuição da energia potencial V à medida que isso acontece. Durante o transcurso da reação elementar, a energia potencial da supermolécula primeiro diminui levemente; a seguir, aumenta até um máximo, e depois cai.

Lembre da Seção 21.10 que as interações intermoleculares entre espécies não reagentes podem ser razoavelmente calculadas sem considerar a estrutura interna das espécies. Entretanto, o cálculo de V em uma reação química requer cálculos quantomecânicos detalhados na supermolécula.

Uma superfície de energia potencial muito investigada é a da reação $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. A reação pode ser estudada experimentalmente usando isótopos ($D + H_2 \rightarrow DH + H$) ou *orto*- e *para*- H_2 ($H + \textit{para}\text{-}H_2 \rightarrow \textit{para}\text{-}H_2 + H$). [No *orto*- H_2 , os spins nucleares (ou seja, os spins dos prótons) são paralelos; no *para*- H_2 , eles são antiparalelos.] A supermolécula é H_3 . O primeiro cálculo quantomecânico da superfície potencial do H_3 foi feito por Eyring e Polanyi em 1931, porém resultados razoavelmente exatos não foram obtidos antes dos anos 1960.

Lembre da Seção 19.8 que as funções de onda Hartree-Fock não dão valores corretos para as variações de energia envolvidas na quebra de ligações. Portanto, cálculos exatos de superfícies de energia potencial para reações químicas necessitam de um procedimento como a interação de configurações (CI), que vai além do método Hartree-Fock. Esses procedimentos são muito mais difíceis que os cálculos Hartree-Fock. Mielke e colaboradores realizaram cálculos CI com bases grandes em 4067 geometrias do H_3 e extrapolaram os resultados para o que é considerado como o limite da base completa. Esses cálculos são extraordinariamente exatos, com um erro estimado em 0,01 kcal/mol [S. L. Mielke *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4142, (2002)]. As energias V desses 4067 pontos foram ajustadas a uma função matemática, permitindo o cálculo de V e de suas derivadas parciais em qualquer ponto da superfície. A partir dessa superfície do H_3 , foram calculadas constantes de velocidade em concordância muito boa com o experimento [S. L. Mielke *et al.*, *Phys. Ver. Lett.*, **91**, 063201 (2003)]. Esta superfície muito acurada do H_3 é chamada de **superfície CCI**, significando interação de configurações completa.

Para o H_3 , V é uma função de $9 - 6 = 3$ variáveis. Essas podem ser consideradas como duas distâncias interatômicas R_{ab} e R_{bc} , e um ângulo θ (Fig. 22.2a). A reação é



A sobreposição entre as densidades de probabilidade eletrônica do H_a e da molécula de H_2 é um mínimo quando $\theta = 180^\circ$. Portanto, esperamos que as repulsões de Pauli sejam minimizadas quando o H_a se aproximar ao longo do eixo $H_b H_c$. (Lembre o fator estérico da teoria da colisão elementar.) Cálculos quantomecânicos exatos mostram esse resultado.

Como V é uma função de três variáveis, a “superfície” de energia potencial deve ser representada graficamente em quatro dimensões. Se nos restringirmos temporariamente a um valor fixo de θ , então V é uma função de R_{ab} e R_{bc} apenas. Representamos R_{ab} e R_{bc} sobre os dois eixos horizontais e $V(R_{ab}, R_{bc})$ para um θ fixo sobre o eixo vertical. A Fig. 22.2b mostra a superfície $V(R_{ab}, R_{bc})$ para $\theta = 180^\circ$. Um mapa de contorno desta superfície é mostrado na

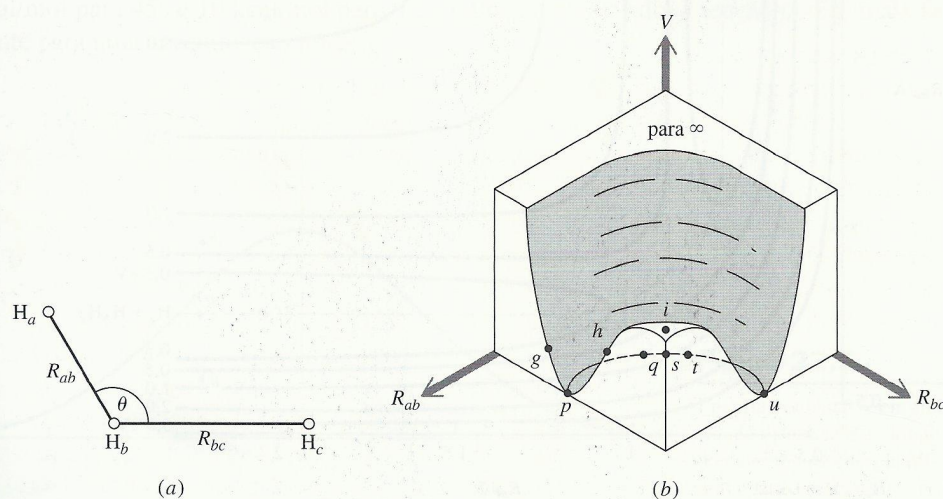


Figura 22.2

(a) Variáveis para a reação $H + H_2$. (b) Superfície de energia potencial para a reação $H + H_2$ para $\theta = 180^\circ$.

Fig. 22.3. Gráficos para outros valores de θ têm a mesma aparência geral. As linhas sólidas na Fig. 22.3 são linhas a V constante, cada uma identificada por seu valor de V .

No ponto p na Fig. 22.3, a distância R_{bc} é igual ao comprimento de ligação de equilíbrio ($0,74 \text{ \AA}$) no H_2 e R_{ab} é grande, indicando que o átomo H_a está afastado da molécula H_bH_c . O ponto p corresponde aos reagentes $H_a + H_bH_c$. O ponto u , onde R_{bc} é grande e $R_{ab} = 0,74 \text{ \AA}$, corresponde aos produtos $H_aH_b + H_c$. A energia dos reagentes $H_a + H_bH_c$ foi tomada como zero, logo os pontos p e u têm energia nula. Em geral, isso não é verdade para a reação $A + BC \rightarrow AB + C$, pois a energia de AB é normalmente diferente da de BC .

O ponto i tem ambos R_{ab} e R_{bc} muito grandes e corresponde a três átomos de hidrogênio $H_a + H_b + H_c$ muito separados. A região em torno do ponto i na Fig. 22.2b é um platô quase plano. A energia potencial quase não varia nessa região, uma vez que os átomos estão tão afastados que a variação de R_{ab} ou R_{bc} não afeta V . A energia potencial em i é $4,75 \text{ eV}$ ($109 \frac{1}{2} \text{ kcal/mol}$) acima da energia em p , sendo a energia de dissociação D_e do H_2 . A região em torno de i não participa da reação (22.7). (Ela seria a região dos reagentes para a colisão trimolecular $H + H + H \rightarrow H_2 + H$.)

Ao longo da linha que une os pontos g , p e h , a distância R_{ab} entre H_a e a molécula H_bH_c é fixa, mas R_{bc} em H_bH_c varia. Isso gera a curva de energia potencial diatômica para o estado fundamental do H_2 (Fig. 20.9), que pode ser vista na Fig. 22.2b. V aumenta quando vamos de p para g ou de p para h , de modo que o ponto p situa-se no fundo de um vale. O ponto u situa-se no fundo de um segundo vale a 90° em relação ao vale de p .

Buscamos agora o caminho de energia potencial mínima que liga os reagentes aos produtos sobre a superfície de energia potencial. Este é chamado de **caminho de energia mínima**. (Ele é frequentemente denominado de “caminho de reação” ou “coordenada de reação”, mas temos restrições a esses nomes. O termo “caminho de reação” é confuso, no sentido de que as moléculas reagentes não seguem exatamente o caminho de energia mínima; veja a Seção 22.3. O termo “coordenada de reação” tem um significado um pouco diferente do de “caminho de energia mínima”; veja a Seção 22.4.) O caminho de energia mínima é a linha pontilhada $pqstu$ nas Figs. 22.2b e 22.3. A Fig. 22.4 mostra as configurações da supermolécula de H_3 em alguns pontos do caminho de energia mínima.

No ponto q , o átomo H_a se aproximou bastante da molécula H_bH_c e a distância de ligação R_{bc} aumentou um pouco, indicando um leve enfraquecimento da ligação. O ponto s tem $R_{ab} =$

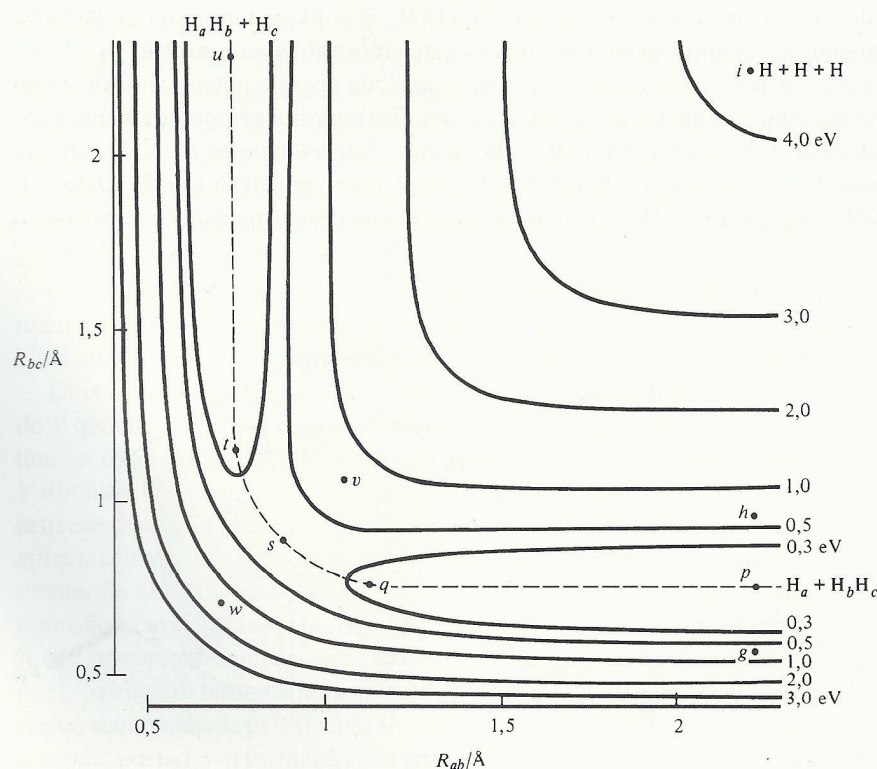
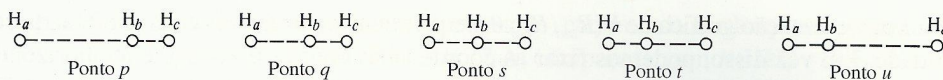


Figura 22.3

Mapa de contorno da superfície de energia potencial de $H + H_2$ para $\theta = 180^\circ$. Observe que este diagrama começa em $R_{ab} = 0,5 \text{ \AA} = R_{bc}$ em vez de zero. [Dados de R. N. Porter e M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1105 (1964).]

**Figura 22.4**

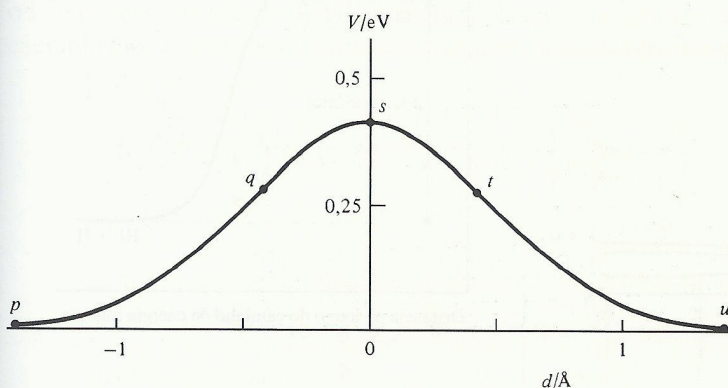
Configurações da supermolécula de H_3 em vários pontos do caminho de energia mínima.

R_{bc} e ali a ligação H_a-H_b está metade formada, e a ligação H_b-H_c metade quebrada. No ponto t , o átomo H_c está se afastando da molécula H_aH_b recentemente formada. No ponto u , a reação terminou. As Figs. 22.2b e 22.3 mostram que a energia potencial ao longo do caminho de energia mínima aumenta de p até q até s atinge um máximo em s e, então, diminui de s até t até u (Fig. 22.5). Na verdade, há uma diminuição inicial de V entre os pontos p e q devido à atração de van der Waals, mas ela é muito pequena para ser visível nas figuras. (A profundidade do poço de van der Waals calculado na superfície CCI do H_3 , discutida previamente nesta seção, é de 0,002 eV.)

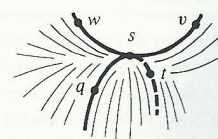
O ponto s é um ponto de máximo sobre o caminho de energia mínima e é o que os matemáticos chamam de um **ponto de sela**, uma vez que a superfície em torno de s se assemelha a uma sela (Fig. 22.6). Temos $V_s < V_v$ e $V_s < V_w$, mas $V_s > V_q$ e $V_s > V_t$. Um caminhante que inicia sua jornada no ponto p e olha na direção de q está em um vale profundo, com paredes se elevando ao infinito à esquerda e um platô elevado à direita. À medida que caminha de p para s , sua elevação aumenta gradativamente de 0 para 0,4 eV (10 kcal/mol) [comparada com 4,7 eV (110 kcal/mol) para o platô à direita]. A região em torno de s conecta o vale dos reagentes ao vale dos produtos.

Vamos ignorar neste momento a rotação e a vibração do H_2 e usar a mecânica clássica para considerar a colisão linear entre um átomo de H e uma molécula de H_2 . A energia total das espécies em colisão na Fig. 22.4 permanece constante (a conservação da energia). À medida que H_a e H_bH_c se aproximam mutuamente, sua energia potencial aumenta (por causa da repulsão de Pauli) e sua energia cinética diminui. Se a energia cinética translacional relativa das moléculas colidentes for pequena demais para subir a ladeira de potencial até o ponto s , a repulsão faz com que H_a retroceda sem reagir. Se a energia cinética relativa for suficientemente elevada, a supermolécula pode ultrapassar o ponto s e formar os produtos (ponto u). Uma analogia é uma bola rolando sobre a superfície de energia potencial do ponto p ao ponto s . Dependendo de sua energia cinética inicial, ela alcançará ou não o ponto de sela s .

Como os reagentes em colisão não necessitam ter $\theta = 180^\circ$, devem ser considerados todos os valores de θ de 0 a 180° . Para cada valor de θ , podem-se efetuar cálculos quantomecânicos de $V(R_{ab}, R_{bc})$. Representações gráficas de contornos de V para vários valores de θ se assemelham à Fig. 22.3, podendo ser encontrados em R. N. Porter e M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1105 (1964), e D. G. Truhlar e C. J. Horowitz, *ibid.*, **68**, 2466 (1978). Traçando um gráfico como o da Fig. 22.5 para cada valor de θ , obtém-se o máximo da energia potencial, $E_{\text{máx}}$, que precisa ser superada ao se ir dos reagentes para os produtos em vários valores de θ , por exemplo, 10 kcal/mol para $\theta = 180^\circ$, 18 kcal/mol para 112° , 64 kcal/mol para 60° , 34 kcal/mol para 45° e 10 kcal/mol para 0° . Conforme observado, a reação ocorre mais facilmente para uma aproximação linear.

**Figura 22.5**

Energia potencial V em função da distância d ao longo do caminho de energia mínima para a reação $H + H_2$.

**Figura 22.6**

Superfície de energia potencial de $H + H_2$ na região do ponto de sela s .

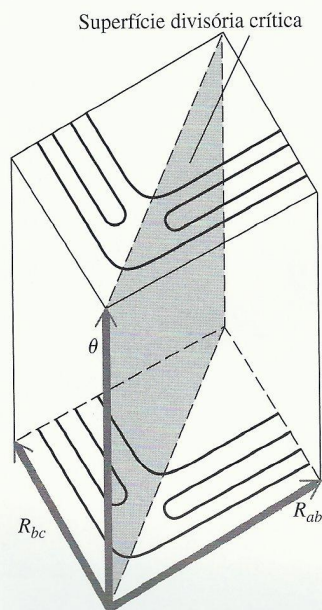


Figura 22.7

Gráficos de contornos de energia potencial para a reação de $H + H_2$ em vários valores de θ . Há um conjunto de contornos para cada valor de θ , mas, para manter a figura simples, são mostrados apenas dois conjuntos de contornos.

Uma representação gráfica de $V(R_{ab}, R_{bc}, \theta)$ requer quatro dimensões e não é efetuada com facilidade. Em vez disso, podemos fixar as coordenadas com os eixos R_{ab} e R_{bc} horizontais e o eixo de θ vertical e traçar contornos como os da Fig. 22.3 em vários valores de θ . A Fig. 22.7 mostra um desses gráficos de contorno. (O significado da superfície divisória crítica está discutido na Seção 22.4.) O ângulo θ pode variar durante uma dada colisão de $H_a-H_bH_c$, e é necessário ter a função energia potencial completa $V(R_{ab}, R_{bc}, \theta)$ para se tratar um processo de colisão arbitrária. Uma vez que uma abordagem linear requer a energia mínima para a reação ocorrer, a maioria das colisões que levam à reação terá θ razoavelmente próximo de 180° .

Como $\theta = 180^\circ$ é o ângulo energeticamente mais favorecido, o ponto s na Fig. 22.3 (que é para $\theta = 180^\circ$) fica em um mínimo em relação às variações de θ , bem como em relação às variações ao longo da curva vsw . A configuração das moléculas em colisão no ponto de sela s é chamada de **estado de transição**. Para $H + H_2$, o estado de transição é linear e simétrico, com cada distância $H-H$ igual a $0,93 \text{ \AA}$ (comparada com $R_e = 0,74 \text{ \AA}$ no H_2). A diferença de energia potencial entre o estado de transição e os reagentes (omitindo-se a energia vibracional de ponto zero) é a **altura da barreira (clássica)** ϵ_b ; isto é, $\epsilon_b \equiv V_s - V_p$. Para $H_2 + H$, os cálculos muito exatos da superfície CCI dão $\epsilon_b = 0,417 \text{ eV}$ e $E_b \equiv N_A \epsilon_b = 9,61 \pm 0,01 \text{ kcal/mol}$. [A inclusão da principal correção à aproximação de Born-Oppenheimer eleva a altura da barreira para $9,76 \text{ kcal/mol}$; S. Mielke *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 224313 (2005).] Posteriormente veremos que a altura da barreira é aproximadamente (porém não exatamente) igual à energia de ativação para a reação.

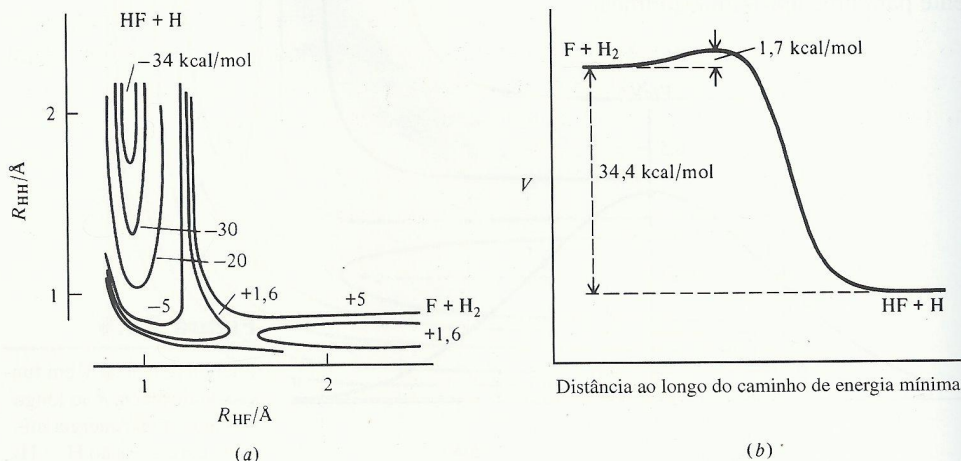
O termo “estado de transição” não deveria iludir ninguém a pensar que a supermolécula, no ponto s , tenha qualquer tipo de estabilidade. O estado de transição é apenas um ponto particular no caminho contínuo dos reagentes aos produtos.

A altura da barreira de 10 kcal/mol para $H_a + H_bH_c \rightarrow H_aH_b + H_c$ é muito menor que os 110 kcal/mol necessários para quebrar a ligação no H_2 ($H_2 \rightarrow 2H$). Em geral, as energias de ativação bimoleculares observadas são somente uma fração da energia necessária para quebrar a respectiva ligação, pois a formação simultânea de uma nova ligação química compensa amplamente a quebra da ligação antiga. Enquanto a ligação H_b-H_c está se quebrando, a ligação H_a-H_b está se formando. Quando não são formadas quaisquer ligações, E_a é bastante elevada. Sendo assim, os valores de E_a para decomposições unimoleculares são altos e aproximadamente iguais à energia da ligação quebrada, caso os produtos não tenham quaisquer ligações presentes nos reagentes.

A Fig. 22.8a apresenta contornos de energia potencial observados nos cálculos *ab initio* CI de Bender e colaboradores em 1972 para a reação $F + H_2 \rightarrow H + HF$ (e para a reação inversa $H + HF \rightarrow H_2 + F$) para o ângulo de aproximação $\theta = 180^\circ$. As energias estão em kcal/mol , e o zero de energia é considerado nos reagentes separados. A figura é menos simétrica que a Fig. 22.3 para o H_3 , pois os produtos são diferentes dos reagentes. A altura da barreira calculada é de $1,7 \text{ kcal/mol}$ para a reação direta. (A energia de ativação experimental é de $1,7 \text{ kcal/mol}$.) Considerando que a variação da energia calculada para a reação é de $-34,4 \text{ kcal/mol}$, a altura da barreira calculada para a reação inversa é $36,1 \text{ kcal/mol}$ (Fig. 22.8b).

Figura 22.8

(a) Contornos de energia potencial para $F + H_2 \rightarrow HF + H$ para $\theta = 180^\circ$. [Adaptação de C. F. Bender, S. V. O’Neil, P. K. Pearson e H. F. Schaefer, *Science*, **176**, 1412-1414 (1972). Os direitos autorais da figura original de 1972 são da American Association for the Advancement of Science.] (b) Altura da barreira para essa reação.



A geometria do ponto de sela (estado de transição) encontrada por Bender e colaboradores é linear com $R(\text{HF}) = 1,54 \text{ \AA}$ e $R(\text{HH}) = 0,77 \text{ \AA}$, comparada com $R(\text{HH}) = 0,74 \text{ \AA}$ na molécula de H_2 isolada e $R(\text{HF}) = 0,93 \text{ \AA}$ no HF. O estado de transição ocorre cedo na reação, com a distância da ligação $\text{H}-\text{H}$ apenas ligeiramente alongada e o átomo de F relativamente distante da molécula de H_2 . O estado de transição para $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HF}$ assemelha-se muito mais aos reagentes que aos produtos. Para a reação inversa, o estado de transição (que é o mesmo que para a reação direta) assemelha-se aos produtos. (Em 1955, Hammond postulou que, em uma reação exotérmica, o estado de transição terá mais probabilidade de se assemelhar aos reagentes, enquanto, em uma reação endotérmica, ele terá semelhança com os produtos.)

Já foi feita mais de uma dúzia de cálculos da superfície de energia potencial de $\text{F} + \text{H}_2$. Muito embora se acreditasse antigamente que o caminho de energia mínima envolvesse uma geometria linear, todos os cálculos de alto nível mais recentes mostram um estado de transição não linear inclinado a cerca de 65° da linearidade e que tem uma barreira que é cerca de $1/2 \text{ kcal/mol}$ menor que aquela para um ângulo de aproximação linear. Por exemplo, cálculos que se acreditam serem exatos em $0,1 \text{ kcal/mol}$ (e que incluíam correções relativistas e correções para desvios da aproximação de Born-Oppenheimer) dão alturas de barreira de $1,6_3 \text{ kcal/mol}$ para o estado de transição inclinado e $2,1_6 \text{ kcal/mol}$ para o estado de transição linear, e deram o ângulo de ligação FHH como 113° [H.-J. Werner *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **128**, 034305 (2008); veja também G. Li *et al.*, *ibid.*, **127**, 174102 (2007)].

A constante de velocidade e o progresso detalhado de uma reação química elementar dependem da forma total da superfície de energia potencial (veja a Seção 22.3). No entanto, as características principais de uma reação elementar podem ser determinadas apenas se forem conhecidas a altura da barreira e a estrutura do estado de transição. A altura da barreira não difere muito da energia de ativação, então a reação com uma altura de barreira baixa é rápida, ao passo que uma com uma barreira alta é lenta.

O estado de transição ocorre em um ponto máximo no caminho de energia mínima entre os reagentes e produtos. A energia do estado de transição em relação à dos reagentes determina a altura da barreira. A estrutura geométrica do estado de transição determina a estereoquímica dos produtos da reação.

Um exemplo é a reação bimolecular elementar $\text{I}^- + \text{CRR}'\text{R}''\text{Br} \rightarrow \text{CRR}'\text{R}''\text{I} + \text{Br}^-$ (no jargão do químico orgânico, uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$, uma substituição nucleofílica bimolecular). O I^- poderia atacar o brometo de alquila no mesmo lado da molécula que o Br ou no lado oposto (Fig. 22.9). Os estados de transição são mostrados entre colchetes. (Esses estados de transição não são intermediários de reações, mas simplesmente um ponto no caminho contínuo de reagentes para produtos.) O produto obtido em um caso é a imagem especular daquele no outro caso. Para o ataque pelo I^- no lado oposto ao Br, espera-se que o estado de transição seja de energia inferior àquele formado no ataque no mesmo lado do Br; isto porque, para o ataque no "lado oposto", o carbono pode sofrer reibridização gradativa até os OA sp^2 , que ligam os três grupos R, deixando um orbital p de carbono para ligar parcialmente o I e o Br no estado de transição. A barreira deve ser inferior para o ataque no lado oposto. Isto é confirmado pela observação de que o produto está estereoquimicamente invertido em relação ao reagente. A estrutura do estado de transição ainda explica por que essa reação é muito lenta quando os grupos R são volumosos. Grupos R grandes significam uma grande repulsão de Pauli entre o I^- e o haleto de alquila e, daí, uma altura de barreira maior e uma reação mais lenta. Esse exemplo mostra por que os químicos orgânicos passam tanto tempo falando a respeito de es-

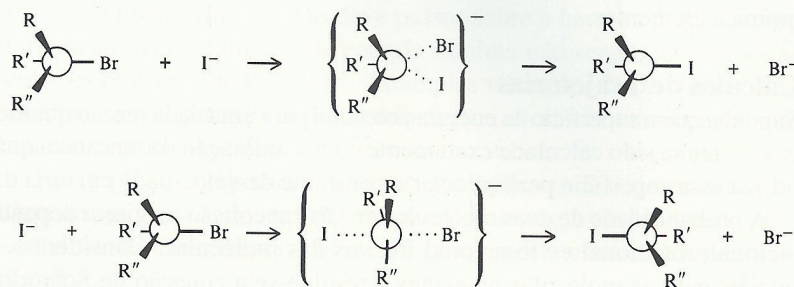


Figura 22.9

Dois mecanismos possíveis para a reação $\text{I}^- + \text{RR}'\text{R}''\text{CBr} \rightarrow \text{RR}'\text{R}''\text{CI} + \text{Br}^-$.

truturas de estado de transição. (Embora as reações S_N2 em solução geralmente passem pelo segundo mecanismo mostrado na Fig. 22.9, em fase gasosa a reação envolve a formação de dois intermediários de íon-dipolo. Veja *Chem. Eng. News*, 13 de janeiro de 1992, p. 22.)

Para uma reação entre duas moléculas de cinco átomos, a superfície de energia potencial é uma função de 24 variáveis. Claramente, o cálculo exato de uma superfície de energia potencial *ab initio* para uma reação dessas é uma tarefa fantásticamente difícil, principalmente porque é necessário um método (tal como o CI) que vá além da aproximação de Hartree-Fock. As coisas podem ser simplificadas pelo fato de que apenas um pequeno número de distâncias e ângulos de reação variam significativamente durante a reação; assim, o número de variáveis pode ser reduzido de forma substancial. Mesmo assim, um cálculo *ab initio* exato de V ainda é extremamente difícil e tem sido realizado para apenas algumas reações.

Os cálculos semiempíricos requerem bem menos tempo de computador e capacidade de armazenamento que os cálculos *ab initio*. Os métodos AM1 e PM3 (Seção 19.11) vêm sendo empregados para calcular muitas superfícies de energia potencial, alturas de barreira e estruturas de estado de transição. As estruturas de estado de transição semiempíricas calculadas geralmente estão em bom acordo com as estruturas de estado de transição *ab initio* de alto nível mais exatas; porém, às vezes apresentam muitos erros. As energias de ativação semiempíricas calculadas são frequentemente inexatas e a confiabilidade das superfícies de energia potencial semiempíricas muitas vezes é questionável; “atualmente, não existe um método semiempírico que possa ser utilizado de maneira confiável em todas as situações [para estudar reações]” (O. N. Ventura e S. Fraga, Ed., *Computational Chemistry*, Part B, Elsevier, 1992).

As regras de Woodward-Hoffmann utilizam a teoria dos OM para decidir que caminho estereoquímico tem a altura de barreira menor em várias reações orgânicas. Essas regras são discutidas na maioria dos textos de química orgânica mais recentes para graduação. Pearson tem empregado os conceitos de OM para decidir se as energias de ativação de várias reações inorgânicas elementares são altas ou baixas. (Veja R. G. Pearson, *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, Wiley-Interscience, 1976.)

As superfícies de energia potencial para reações unimoleculares e trimoleculares são discutidas nas Seções 22.6 e 22.7.

22.3 DINÂMICA DE REAÇÃO MOLECULAR

A **dinâmica de reação molecular** estuda o que acontece, em nível molecular, durante uma reação química elementar. Os métodos de cinética discutidos no Capítulo 16 podem nos dizer que a constante de velocidade para a reação elementar $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ é dada por $k = Ae^{-E_a/RT}$, onde $A = 1,2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $E_a = 4,3 \text{ kcal/mol}$ na faixa de temperatura de 250 a 450 K, mas essa afirmativa dá poucas informações a respeito dos detalhes da reação elementar. A dinâmica molecular considera questões tais como: Como a probabilidade de reação varia com o ângulo que o átomo de Cl que se aproxima faz com a linha H–H? Como essa probabilidade varia com a energia translacional relativa dos reagentes? Como o produto HCl é distribuído entre seus vários estados translacionais, rotacionais e vibracionais? Como a mecânica quântica e a mecânica estatística podem ser usadas para o cálculo teórico da constante de velocidade a uma dada temperatura?

O desenvolvimento da dinâmica de reação molecular teve início nos anos 1930, mas foi nos anos 1960 que novas técnicas experimentais e a disponibilidade de computadores eletrônicos para cálculos teóricos permitiram a obtenção de informações confiáveis. Com esses desenvolvimentos, os químicos estão começando a entender o que acontece em uma reação química elementar.

Cálculos de Trajetórias

Suponha que a superfície de energia potencial para uma dada reação química elementar em fase gasosa tenha sido calculada exatamente com a utilização da mecânica quântica. Como que se utiliza essa superfície para calcular a constante de velocidade em uma dada temperatura?

A probabilidade de duas moléculas de gás em colisão reagirem depende dos estados translacional, rotacional e vibracional iniciais das moléculas. Considera-se um par de estados iniciais para as moléculas reagentes e resolve-se a equação de Schrödinger dependente do

tempo (17.10) para calcular a probabilidade de a reação ocorrer para esses estados iniciais. A energia potencial V aparece no operador hamiltoniano $\hat{H}$ em (17.10), então V é necessário para esse cálculo. Como as moléculas de gás são distribuídas entre muitos estados translacionais, rotacionais e vibracionais, o processo de resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo deve ser repetido para um número suficiente de diferentes estados iniciais de forma a dar uma amostra estatisticamente representativa de todos os estados iniciais possíveis. Em seguida, emprega-se a distribuição de Boltzmann para calcular o número relativo de colisões que ocorrem para cada conjunto de estados iniciais à temperatura T e é tirada uma média ponderada das probabilidades de reação, obtendo-se, daí, a constante de velocidade na temperatura T . Esse procedimento é a versão rigorosamente correta da teoria da colisão simples da Seção 22.1. [Para a discussão de diversos métodos teóricos dependentes do tempo e independentes do tempo utilizados no tratamento do movimento dos núcleos na superfície de energia potencial para uma reação química, veja W. Hu e G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **125**, 132301 (2006).]

Resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo é extremamente árduo e somente um pequeno número desses cálculos de constantes de velocidade foi realizado. Felizmente, existe uma abordagem aproximada que é muito mais fácil. Em vez de empregar a mecânica quântica para tratar do processo de colisão, utiliza-se a mecânica clássica. Escolhe-se um par de estados iniciais para as moléculas reagentes (energias rotacional e vibracional, energia translacional relativa, ângulo de aproximação). As forças são obtidas a partir da superfície de energia potencial ($F_{x,a} = -\partial V/\partial x_a$ etc.). A segunda lei de Newton $F = ma$ é integrada numericamente em um computador dando as localizações dos átomos como funções do tempo. O caminho de uma partícula é chamado de sua trajetória em mecânica clássica, e tais cálculos são chamados de **cálculos de trajetória**. Depois de terem sido calculadas as trajetórias para um conjunto representativo de condições iniciais, a média adequada, usando a distribuição de Boltzmann à temperatura de interesse, dá a constante de velocidade.

É claro que os movimentos dos átomos obedecem à mecânica quântica, não à mecânica clássica. Entretanto, comparações dos resultados de cálculos da mecânica quântica e clássicas indicam que os resultados das trajetórias clássicas são exatos, exceto quando estão envolvidas espécies muito leves. (À medida que a massa da partícula aumenta, seu comportamento se aproxima do comportamento clássico.) A mecânica clássica é determinista, e a probabilidade de um dado estado inicial levar a uma reação é 0 ou 1. Isto não é assim na mecânica quântica. Em particular, existe uma certa probabilidade de as moléculas que têm energia cinética relativa menor que a altura da barreira de energia potencial atravessarem (Seção 17.12) a barreira e formarem produtos. Para as reações que envolvem uma das espécies e^- , H^+ , H e H_2 (inclusive reações que transferem e^- , H^+ ou H entre duas moléculas pesadas), o tunelamento é importante, podendo facilmente multiplicar a constante de velocidade por um fator de 3 ou mais. Para espécies mais pesadas, o tunelamento perde a importância. Têm sido desenvolvidos métodos para corrigir os resultados de trajetória clássica para permitir o tunelamento. [Veja W. H. Miller, *Adv. Chem. Phys.*, **25**, 69 (1974); *Science*, **233**, 171 (1986).]

Considere a reação átomo-molécula diatômica $A + BC \rightarrow AB + C$. A Fig. 22.10 mostra duas trajetórias átomo-molécula diatômica típicas para uma colisão linear graficamente representada no mapa de contorno de $\theta = 180^\circ$. (O ângulo θ bem que pode variar durante uma colisão, e a trajetória tem de ser graficamente representada em uma figura como a Fig. 22.7. Aqui, nos restringimos a colisões nas quais θ permanece constante em 180° .) Na Fig. 22.10a, a molécula BC está no nível vibracional $v = 0$. Por causa da vibração de ponto zero em BC, a trajetória da supermolécula oscila em torno do caminho de energia mínima (linha tracejada), e a supermolécula provavelmente não deve passar sobre a barreira precisamente no ponto de sela. Outra razão para o caminho de energia mínima não ser seguido precisamente é que muitas colisões reativas têm $\theta \neq 180^\circ$. As amplas vibrações do produto AB na Fig. 22.10a indicam que, nessa colisão, AB foi produzido em um nível vibracional excitado. A Fig. 22.10b mostra uma trajetória de colisão não reativa.

Para a reação $H_2 + H$, Karplus e colaboradores calcularam milhares de trajetórias clássicas sobre uma superfície de potencial semiempírica razoavelmente exata e calcularam constantes de velocidade em diversas temperaturas. A Fig. 22.11 apresenta os resultados de dois desses cálculos de trajetória.

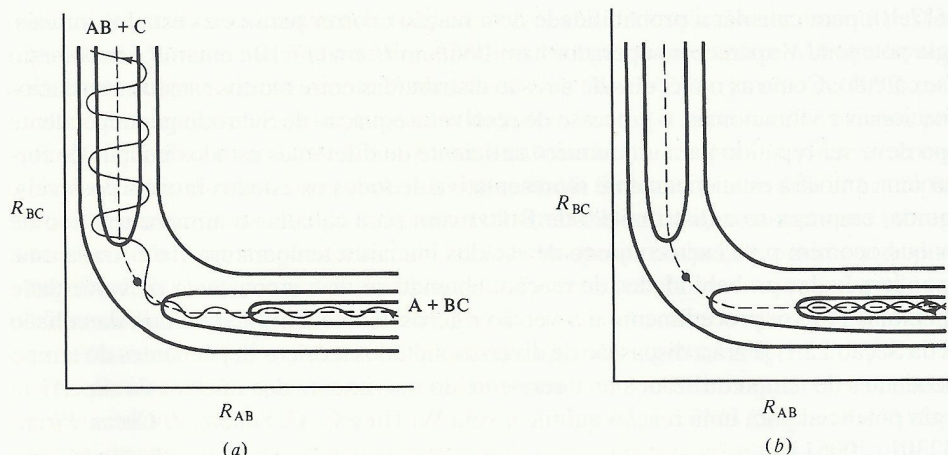


Figura 22.10

Trajétórias clássicas para a reação $AB + C \rightarrow AB + C$. O ponto de sela está indicado por um ponto. (a) Uma colisão reativa. (b) Uma colisão não reativa.

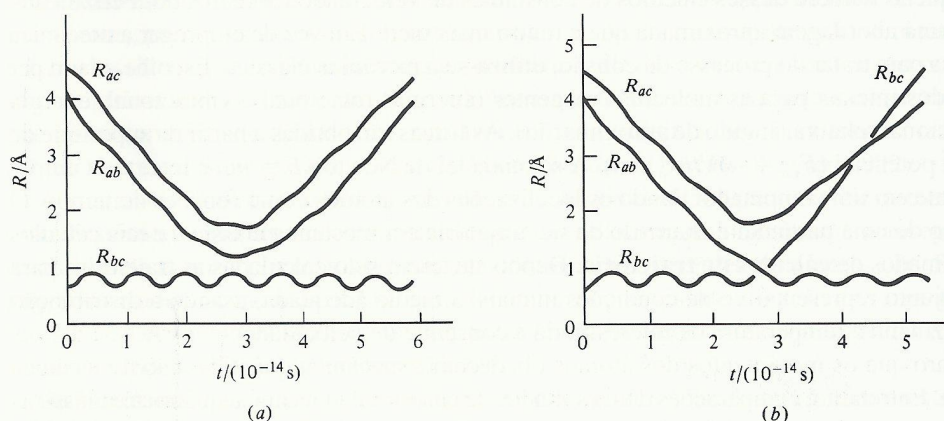


Figura 22.11

Duas trajetórias clássicas para a reação $H + H_2$. [M. Karplus, R. N. Porter e R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).]

Na Fig. 22.11a, as distâncias R_{ab} e R_{ac} inicialmente diminuem (indicando que o átomo H_a está se aproximando da molécula H_bH_c) e, em seguida, aumentam (indicando que H_a está se afastando de H_bH_c); não ocorreu nenhuma reação. A flutuação contínua em R_{bc} é devido à vibração de ponto zero na molécula H_bH_c . Na Fig. 22.11b, o átomo H_a novamente se aproxima de H_bH_c , colidindo com ela em 3×10^{-14} s. Agora, no entanto, R_{bc} tende a infinito após 3×10^{-14} s, indicando que a ligação H_b-H_c foi quebrada e R_{ab} flutua em torno de $0,74 \text{ \AA}$, a distância da ligação de H_2 em equilíbrio, indicando que o átomo H_a se ligou a H_b . Ocorreu a reação $H_a + H_bH_c \rightarrow H_aH_b + H_c$. Observe que, em 4×10^{-14} s, o átomo H_c está mais próximo de H_b em H_aH_b , mas, em 5×10^{-14} s, ele se encontra mais próximo de H_a . Isto indica que a molécula de produto H_aH_b está girando. O estado inicial dos reagentes tinha $J = 0$, e, assim, parte da energia translacional relativa dos reagentes foi para a energia rotacional de um produto. Desse modo, os cálculos de trajetória mostram como a energia dos produtos é distribuída entre as energias rotacional, vibracional e translacional relativa.

Uma vez que a maior parte das colisões é não linear, e como θ varia durante a rotação, precisa-se conhecer V como uma função de todas as três variáveis R_{ab} , R_{bc} e θ para calcular k a partir de cálculos da trajetória de $H_2 + H$.

Os cálculos de $H + H_2$ de Karplus, Porter e Sharma mostraram que a energia vibracional dos reagentes pode contribuir para a energia necessária para vencer a barreira, mas que a energia rotacional não contribui. Muito embora $\theta = 180^\circ$ seja o ângulo de aproximação energeticamente mais favorecido, o grande número de aproximações não lineares leva a um ângulo de aproximação médio de 160° para colisões reativas.

As constantes de velocidade calculadas a partir de trajetórias clássicas concordam razoavelmente bem com as constantes de velocidade experimentais. As principais fontes de erro nos valores de k calculados são as inexatidões na superfície de energia potencial e no tuneamento.

Na teoria da colisão de esferas rígidas (Seção 22.1), a probabilidade p_r de uma colisão reativa varia com ϵ_{lc} , o componente da linha de centros da energia cinética translacional relativa das moléculas colidentes, de acordo com a Fig. 22.12a. Quando p_r de esferas rígidas é calculado como uma função de ϵ_{rel} , a energia cinética translacional relativa total das moléculas, obtém-se a Fig. 22.12b. [Veja E. F. Greene e A. Kupperman, *J. Chem. Educ.*, **45**, 361 (1968) para a dedução.] Os resultados dos cálculos de trajetórias nas superfícies de energia potencial e de experimentos com feixes moleculares (veja a seguir) mostram que a Fig. 22.12b está errada de duas maneiras: (a) as verdadeiras probabilidades de reação geralmente são menores que as da teoria de esferas rígidas (lembre-se do fator estérico), e (b) a verdadeira probabilidade de reação atinge um máximo e, em seguida, em energias muito maiores que $\epsilon_{crítica}$, a probabilidade de reação diminui.

Feixes Moleculares

Agora vamos considerar algumas técnicas experimentais em dinâmica de reação molecular. Em um experimento de feixes moleculares cruzados, um feixe de moléculas A cruza um feixe de moléculas B em uma câmara de alto vácuo (Fig. 22.13). Os feixes geralmente são produzidos pela expansão vinda de câmaras de pressão relativamente elevada através de um bocal para dentro do vácuo, daí produzindo jatos cujas temperaturas translacional e rotacional são extremamente baixas. (Lembre-se do uso dessa técnica como um auxiliar na simplificação de espectros moleculares – Seção 20.11.) De cada jato é produzido um feixe estreito pelo emprego de colimadores cônicos para selecionar apenas a parcela central de cada jato. As colisões na região de interseção dos feixes cruzados podem produzir a reação química $A + B \rightarrow C + D$. É empregado um detector móvel para detectar os produtos. O detector de uso mais amplo é um espectrômetro de massa. As moléculas de produto que mostram fluorescência no visível ou UV podem ser detectadas pelo emprego de fluorescência induzida por laser (sigla em inglês LIF; Seção 20.11). Através da variação do comprimento de onda da luz do laser utilizada para excitar a fluorescência e da medição da intensidade total de fluorescência (não dispersa) em função desse comprimento de onda, consegue-se deduzir a distribuição da população de moléculas de produto entre os estados de vibração-rotação do estado eletrônico fundamental do produto (veja *Levine e Bernstein*, p. 229-233).

As velocidades das moléculas reagentes nos feixes podem ser controladas por seletores de velocidade (Fig. 14.8). Tais experimentos produzem informações sobre como a probabilidade de reação varia com a energia cinética relativa das moléculas colidentes, sobre os ângulos em que os produtos de reação deixam o local da colisão e sobre a distribuição de energia dos produtos. As moléculas polares podem ser orientadas em um feixe por campos elétricos aplicados. Essa técnica mostrou que, na reação $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$, a probabilidade de reação, quando o átomo de K colide com a extremidade I do CH_3I , é cerca de duas vezes a de quando K atinge a extremidade CH_3 . O fator estérico p (Seção 22.1) foi determinado como sendo 0,5 para essa reação. As reações estudadas em feixes moleculares incluem $D + H_2 \rightarrow HD + H$, $F + H_2 \rightarrow HF + H$, $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$ e $Cl + CH_2=CHBr \rightarrow CH_2=CHCl + Br$. Para detalhes dos resultados, veja *Moore e Pearson*, p. 102-116.

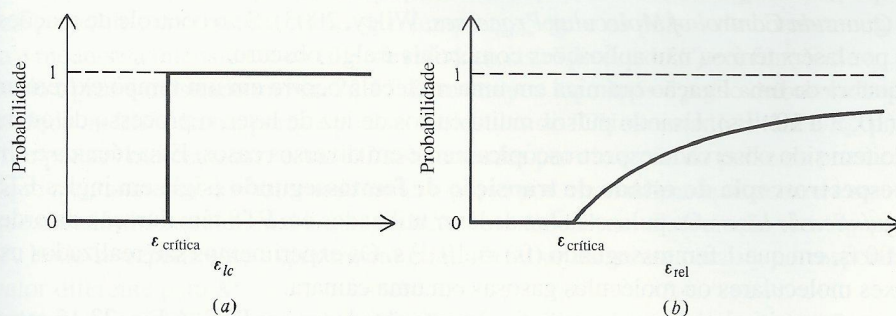


Figura 22.12

Probabilidade de reação na teoria da colisão de esferas rígidas como uma função de (a) energia cinética da linha de centros e (b) energia cinética relativa das moléculas colidentes.

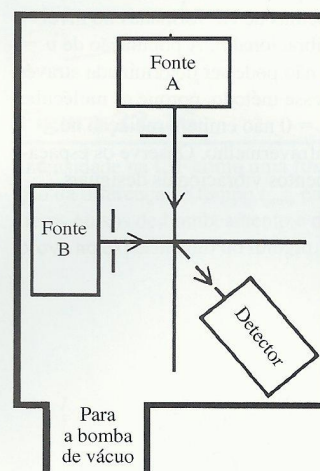


Figura 22.13

Diagrama esquemático de um aparelho de feixes moleculares cruzados. Cada feixe pode ser produzido pela efusão vinda de um forno aquecido ou pela expansão, através de um bocal, vinda de uma câmara não aquecida que contém gás a uma pressão bastante alta. Não são mostrados os seletores de velocidade (discos rotatórios com ranhuras), que podem ser colocados em cada feixe antes da região de colisão.

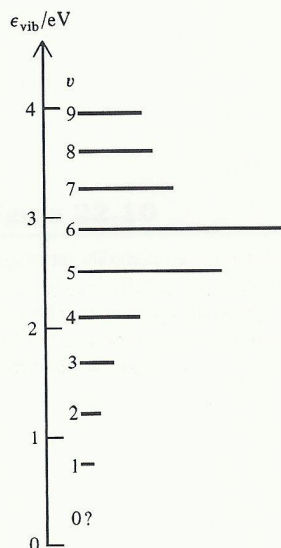


Figura 22.14

Distribuição de energia vibracional no HF formado na reação em fase gasosa $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$ a 300 K conforme determinado por quimiluminescência no infravermelho usando um sistema de fluxo de baixa pressão. (Baseada em dados de J. C. Polanyi e colaboradores.) O comprimento de cada linha é proporcional ao número de moléculas de HF formadas no nível vibracional v . A população de $v = 0$ não pode ser determinada através desse método, porque as moléculas $v = 0$ não emitem radiação no infravermelho. Observe os espaçamentos vibracionais desiguais.

Quimiluminescência no Infravermelho

Na técnica da quimiluminescência no infravermelho, é realizada uma reação em fase gasosa em uma pressão suficientemente baixa para haver uma probabilidade insignificante de os produtos perderem energia vibracional e rotacional por colisões. Ao invés disso, essa energia é perdida pela emissão de radiação (*quimiluminescência*, Seção 20.15). Por exemplo, se é estudada uma reação altamente exotérmica $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$, a medição das intensidades das linhas de emissão de vibração-rotação no infravermelho vinda do HF nos diz como a energia do produto HF fica distribuída entre seus vários estados vibracionais-rotacionais e, dessa forma, nos diz as velocidades relativas de formação do HF nesses estados excitados. Acontece que uma distribuição diferente da de Boltzmann é produzida pela reação, com uma população máxima no nível vibracional $v = 6$ do HF a 300 K (Fig. 22.14). (A pressões normais, as colisões moleculares produziram rapidamente uma distribuição de Boltzmann.) A distribuição de níveis de energia das moléculas de produto é determinada pela superfície de energia potencial da reação [veja Laidler (1987), seção 12.3 para uma discussão], então os estudos de quimiluminescência no infravermelho produzem informações a respeito dessa superfície.

Como os níveis vibracionais do produto HF mostram uma inversão de população, pode-se utilizar a reação $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$ (que se trata de uma etapa elementar do mecanismo da reação em cadeia $\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{HF}$) para produzir um laser. Um laser no qual é produzida a inversão da população por uma reação química é chamado de *laser químico*. O laser químico de HF foi considerado pelos Estados Unidos para uso em seu sistema de defesa estratégico antimísil (“guerra nas estrelas”).

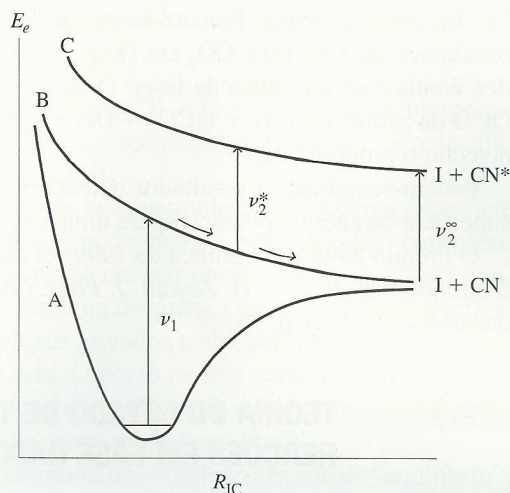
Técnicas de Laser

Os lasers podem ser utilizados para produzir informações sobre a dinâmica molecular. Por exemplo, pode ser empregado um laser para excitar uma fração substancial de uma das espécies reagentes em um feixe molecular até um nível vibracional específico. Então, podemos estudar a dependência que a probabilidade de reação tem do estado quântico vibracional desse reagente.

Uma ideia correlata é usar um laser sintonizável para excitar seletivamente um modo vibracional normal particular que envolve principalmente a vibração de uma ligação particular, de modo a quebrar preferencialmente aquela ligação, controlando, por ela, o resultado da reação com a luz de laser. Como a energia vibracional é transferida rapidamente entre diferentes modos normais, esta se mostrou ser uma tarefa difícil, mas alguns sucessos foram obtidos. Por exemplo, nas reações em fase gasosa competitivas $\text{H} + \text{HOD} \rightarrow \text{OD} + \text{H}_2$ e $\text{H} + \text{HOD} \rightarrow \text{HO} + \text{HD}$, pelo emprego de um laser para excitar o modo normal de estiramento no HOD, que está localizado principalmente em uma vibração de estiramento de OH, pode-se quebrar preferencialmente a ligação OH no HOD; de modo semelhante, a excitação da vibração de estiramento de OD no HOD leva a uma quebra preferencial da ligação OD. [Veja *Science*, **255**, 1643 (1992); F. F. Crim, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12725 (1996); *Acc. Chem. Res.*, **32**, 877 (1999).] Uma abordagem alternativa faz uso da coerência da luz de laser e certos efeitos quântomecânicos em uma tentativa de obter os produtos desejados (P. Brumer e M. Shapiro, *Scientific American*, março de 1995, p. 56; M. Shapiro e P. Brumer, *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*, Wiley, 2003). Se o controle de reações químicas por lasers terá ou não aplicações comerciais é algo obscuro.

A quebra de uma ligação química em uma molécula ocorre em um tempo extremamente curto (10^{-13} a 10^{-12} s). Usando pulsos muito curtos de luz de laser, o processo de quebra de ligação tem sido observado espectroscopicamente em diversos casos. Essa técnica é chamada de **espectroscopia do estado de transição de femtossegundo** (sigla em inglês FTS) ou *femtoquímica de laser*. Os pulsos da luz de laser utilizados em FTS têm duração da ordem de 50 a 100 fs, em que 1 femtossegundo (fs) = 10^{-15} s. Os experimentos são realizados usando ou feixes moleculares ou moléculas gasosas em uma câmara.

As reações unimoleculares são mais facilmente estudadas por FTS. A Fig. 22.15 mostra as curvas de energia potencial para o estiramento da ligação I–C para três estados eletrônicos do ICN. O estado eletrônico fundamental está identificado como A. Os dois estados excitados marcados como B e C são repulsivos e cada um deles leva à dissociação. Os produtos

**Figura 22.15**

Curvas de energia potencial para a variação do comprimento R_{IC} da ligação I-C para três estados eletrônicos do ICN.

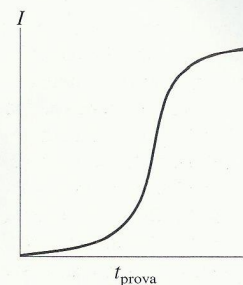
da dissociação para o estado B são o I no estado fundamental e CN no estado fundamental e, para o estado C, são o I no estado fundamental e CN em um estado excitado simbolizado por CN^* . No tempo $t = 0$, um pulso de luz de laser (chamado de *pulso de bombeamento*) de frequência ν_1 excita as moléculas do ICN no estado fundamental para o estado B; as moléculas do estado B, então, dissociam-se em um curto tempo produzindo os fragmentos I + CN.

Em um dos tipos de experimento (chamado de *relógio*), o pulso de bombeamento é seguido, ao tempo t_{prova} , de um pulso de laser (chamado de *pulso de prova*), cuja frequência ν_2^* corresponde à diferença de energia entre CN e CN^* (esta é a diferença de energia entre os estados B e C para a distância $R_{IC} = \infty$ da ligação I-C). Portanto, o pulso de prova excita as moléculas produto CN para o estado excitado CN^* . Pode-se, então, observar a intensidade I na LIF (fluorescência induzida por laser) a partir do CN^* assim que ela retorna ao seu estado eletrônico fundamental. Então, o experimento é repetido muitas vezes com diferentes valores de t_{prova} (a diferença de tempo entre os pulsos de bombeamento e de prova). Um gráfico suave de I em função de t_{prova} se parece com a Fig. 22.16. À medida que t_{prova} aumenta a partir de zero, a LIF a partir do CN^* aumenta, mostrando, assim, o aumento da concentração de CN^* com o tempo. Leva cerca de 200 fs para a concentração de CN^* chegar à metade de seu valor máximo, e esse tempo de meia-vida mede o tempo necessário para a molécula excitada do ICN no estado B se dissociar.

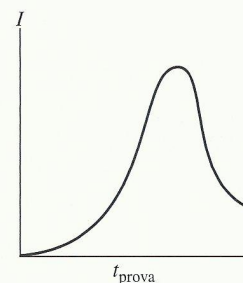
No experimento do relógio, o pulso do laser de prova é absorvido pelo produto CN da reação. Em um segundo tipo de experimento, o pulso do laser de prova é absorvido pelas moléculas de ICN no estado B que estão no processo de dissociação. Observe na Fig. 22.15 que o espaçamento entre os estados B e C diminui levemente à medida que diminui a distância R_{IC} . Portanto, se a frequência do pulso de prova é fixada em um valor ν_2^* que é menor que ν_2^∞ e que corresponde à diferença de energia vertical $E_{e,C}(R^*) - E_{e,B}(R^*)$ entre as energias eletrônicas dos estados B e C para o comprimento de ligação I-C até R^* , somente aquelas moléculas do ICN no estado B cujo valor de R_{IC} esteja próximo de R^* absorverão do pulso de prova.

Nesse tipo de experimento, varia-se o tempo t_{prova} entre os pulsos de bombeamento e de prova e mede-se a intensidade na LIF (devido à emissão do estado C) em função de t_{prova} . Um resultado típico é mostrado na Fig. 22.17. Para tempos logo após o pulso de bombeamento, a intensidade na LIF é fraca, porque poucas moléculas do ICN no estado B têm o R_{IC} próximo de R^* , e poucas moléculas no estado C são formadas por absorção do pulso de prova. À medida que t_{prova} aumenta, a intensidade na LIF passa por um máximo que ocorre a um tempo em que o maior número de moléculas do ICN no estado B em dissociação têm R_{IC} próximo de R^* . Pode-se repetir esse experimento com um valor diferente para ν_2^* , correspondente a um valor diferente para R^* .

É difícil aplicar FTS a uma reação bimolecular, pois nos dois feixes moleculares que se interceptam as colisões entre as moléculas reagentes ocorrem em tempos diferentes; então, a reação tem início em diferentes tempos para diferentes pares de moléculas reagentes. Uma das maneiras para vencer essa dificuldade emprega moléculas de van der Waals (Seção

**Figura 22.16**

Intensidade na LIF como uma função da diferença de tempo t_{prova} entre os pulsos de bombeamento e de prova no experimento do relógio.

**Figura 22.17**

Intensidade na LIF como uma função de t_{prova} em experimentos em que o pulso de prova tem uma frequência ν_2^* correspondente à diferença de energia entre os estados B e C na Fig. 22.15 para $R_{IC} = R^*$.

21.10), como se segue. Prepara-se a espécie de van der Waals $\text{IH}\cdots\text{OCO}$ em uma mistura, resfriada a jato, de HI e CO_2 em He e, em seguida, dissocia-se o HI nas moléculas de van der Waals com um pulso de laser. O átomo de H , então, reage com o O mais próximo no OCO de acordo com $\text{H} + \text{OCO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$. É utilizado um pulso do laser de prova para detectar o produto OH .

Podem-se aplicar os resultados de experimentos de FTS para obter informações sobre a superfície de energia potencial para uma reação.

O Prêmio Nobel de química de 1999 foi concedido a Ahmed Zewail por seu trabalho em femtoquímica. Veja A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5660 (2000); *Scientific American*, dezembro de 1990, p. 76.

22.4 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO PARA REAÇÕES EM FASE GASOSA

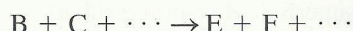
A maneira rigorosamente correta de calcular a constante de velocidade de uma reação teoricamente é (a) resolver a equação eletrônica de Schrödinger (independente do tempo) para um número muito grande de configurações dos núcleos, de forma a gerar uma superfície de energia potencial completa para a reação, (b) se espécies leves não estiverem envolvidas, utilize essa superfície para efetuar cálculos de trajetória clássica para uma ampla variedade de estados reagentes iniciais e calcule adequadamente a média dos resultados para obter k . Se houver envolvimento de espécies leves, são necessárias correções dos cálculos de trajetória clássica para considerar o tunelamento; alternativamente, pode-se lidar com as colisões usando a equação de Schrödinger dependente do tempo ao invés da mecânica clássica.

As dificuldades muito grandes envolvidas nesse procedimento tornam altamente desejável que se tenha uma teoria aproximada mais simples das constantes de velocidade. Tal teoria é a **teoria de estado de transição** (sigla em inglês **TST**), também chamada de **teoria do complexo ativado** (sigla em inglês **ACT**). A TST foi desenvolvida pela primeira vez nos anos 1930 por Pelzer e Wigner, Evans e M. Polanyi, e Eyring, e foi muito utilizada por Eyring e colaboradores. Para a história do desenvolvimento da TST, veja K. J. Laidler e M. C. King, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2657 (1983). A TST elimina a necessidade de cálculos de trajetória e exige que a superfície de energia potencial seja conhecida apenas na região dos reagentes e na região do estado de transição. A presente seção desenvolve a TST para reações entre gases ideais. A TST para reações em solução líquida está discutida na Seção 22.8.

Vimos na Seção 22.2 que a superfície de energia potencial para uma reação tem uma região de reagente e uma região de produto que são separadas por uma barreira. A TST escolhe uma superfície de fronteira localizada entre as regiões de reagente e produto e supõe que todas as supermoléculas que atravessam essa superfície de fronteira se tornam produtos. A superfície de fronteira, chamada de **superfície divisória (crítica)**, é considerada como passando pelo ponto de sela da superfície de energia potencial. Para o mapa de contorno de energia potencial do H_3 da Fig. 22.3, a superfície divisória crítica é uma reta que começa na origem, passa pelos pontos w , s e v , e estende-se pela região $\text{H} + \text{H} + \text{H}$. (Em sua maioria, as supermoléculas atravessam a linha divisória não muito distante do ponto de sela s .) A Fig. 22.3 considera somente colisões com $\theta = 180^\circ$. A superfície divisória crítica completa para a reação de $\text{H} + \text{H}_2$ é mostrada na Fig. 22.7, mais geral.

A TST supõe que *todas as supermoléculas que atravessam a superfície divisória crítica vindo do lado dos reagentes se tornam produtos*. Isso é razoável, uma vez que quando uma supermolécula cruza a superfície crítica, ela percorre uma jornada descendente para produtos a partir da barreira de energia. Uma segunda suposição da TST é que, *durante a reação, a distribuição de Boltzmann de energia é mantida para as moléculas reagentes*. Essa suposição também foi utilizada na teoria da colisão de esferas rígidas e, conforme se observou na Seção 22.1, geralmente é exata. Uma terceira suposição é que *as supermoléculas que cruzam a superfície crítica provenientes do lado dos reagentes têm uma distribuição de Boltzmann de energia correspondente à temperatura do sistema reagente*. Essas supermoléculas originam-se de colisões de moléculas reagentes e as moléculas reagentes têm uma distribuição de Boltzmann, de modo que a terceira suposição é razoável.

Considere a seguinte reação entre gases ideais elementares



A reação pode ter qualquer molecularidade, de modo que “ $B + C + \cdots$ ” deve ser interpretado como “ B ”, “ $B + C$ ”, ou “ $B + C + D$ ”, conforme a reação seja unimolecular, bimolecular ou trimolecular. C também poderia ser o mesmo que B .

Conforme se observou na Seção 22.3, nem todas as supermoléculas cruzam a superfície divisória precisamente no ponto de sela da superfície de energia potencial. Um **complexo ativado** é qualquer supermolécula cuja configuração nuclear corresponde a qualquer ponto na superfície divisória ou a qualquer ponto em uma distância curta δ além da superfície divisória. Esperamos que a maioria dos complexos ativados tenha configurações razoavelmente próximas da configuração do ponto de sela. O ponto de sela corresponde à estrutura de “equilíbrio” do complexo ativado e os pontos na superfície divisória próximos do ponto de sela correspondem a “vibrações” em torno da estrutura de “equilíbrio”.

Para $H + H_2$, a geometria do ponto de sela (estrutura de complexo ativado de “equilíbrio”) é a estrutura simétrica linear $H \cdots H \cdots H$. Os pontos na linha divisória até v , s , w na Fig. 22.18 e que se localizam em qualquer um dos lados de s correspondem a configurações em que R_{ab} e R_{bc} são iguais uma à outra, mas diferem da distância R_{ab} no ponto de sela ($0,930 \text{ \AA}$). Tais pontos correspondem à vibração ν_1 de estiramento simétrico na Fig. 20.26. Para colisões lineares de $H + H_2$, os complexos ativados têm configurações que se localizam entre as duas linhas tracejadas paralelas na Fig. 22.18. Se iniciarmos no ponto s e nos movermos na direção dos produtos em uma linha perpendicular a vw , R_{ab} é decrescente e R_{bc} é crescente. Isso corresponde à vibração ν_3 de estiramento assimétrico na Fig. 20.26. Um ponto arbitrário na região entre as linhas paralelas na Fig. 22.18 corresponde à sobreposição das vibrações ν_1 e ν_3 . Quando todas as colisões de $H + H_2$ (inclusive as não lineares) são consideradas, os complexos ativados têm configurações que se localizam entre a superfície divisória na Fig. 22.7 e uma segunda superfície (não mostrada), que está a uma distância δ além da superfície divisória. Se nos movermos para cima ou para baixo na Fig. 22.7, o ângulo θ varia, o que corresponde à vibração ν_2 de deformação angular degenerada na Fig. 20.26. Um complexo ativado arbitrário corresponde a uma sobreposição das vibrações ν_1 , ν_2 e ν_3 .

Um dado complexo ativado existe apenas momentaneamente e realmente não sofre vibrações de deformação angular e de estiramento sucessivas. Em vez disso, como as supermoléculas atravessam a superfície divisória em vários pontos, qualquer complexo ativado dado pode ser considerado como estando em um estado vibracional que corresponde ao ponto no qual a superfície divisória é atravessada. A TST supõe que esses estados vibracionais têm populações de acordo com a distribuição de Boltzmann.

O termo **estado de transição** é usado com uma variedade de significados ligeiramente diferentes. Um dos usos considera “estado de transição” um sinônimo de “complexo ativado” e, dessa forma, refere-se a todos os pontos que se localizam em duas superfícies paralelas ou entre elas separadas por uma distância δ . Um emprego muito comum por parte dos químicos define o estado de transição como a configuração no ponto de sela, isto é, a configuração de

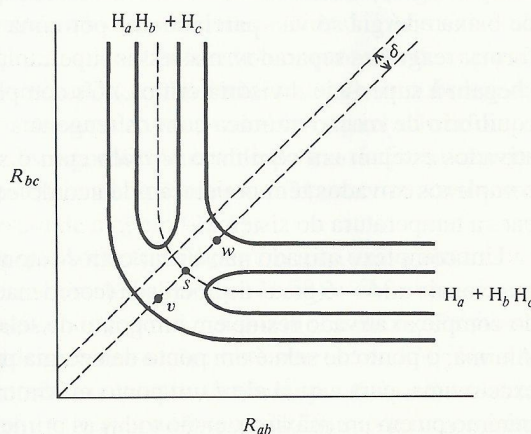
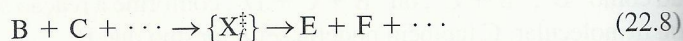


Figura 22.18

A região da existência de complexos ativados com $\theta = 180^\circ$ para a reação $H + H_2$ fica entre as linhas paralelas separadas por δ .

“equilíbrio” do complexo ativado. Um terceiro uso é considerar “estado de transição” como referente a qualquer ponto na superfície divisória (crítica).

Denotando um complexo ativado por $X_f^\ddagger$, escrevemos a reação elementar $B + C + \dots \rightarrow E + F + \dots$ na forma de



As chaves são um lembrete de que um complexo ativado não é uma espécie estável ou um intermediário de reação (Seção 16.6), mas simplesmente um dos estágios na transformação suave e contínua de reagentes em produtos na reação elementar. O subscrito f indica que estamos falando de complexos ativados que estão atravessando a superfície divisória na direção direta de reagentes para produtos. Se está ocorrendo alguma reação inversa $E + F + \dots \rightarrow B + C + \dots$, também estão presentes complexos ativados $\{X_b^\ddagger\}$ que cruzam a superfície divisória na direção inversa; esses não nos interessam, pois estamos considerando somente a velocidade da reação direta.

A TST postula uma distribuição de Boltzmann para os reagentes $B, C, \dots$ e para o complexo ativado $X_f^\ddagger$. Os argumentos que precedem a Eq. (21.129) mostram que, quando as espécies $B, C, \dots$ e a espécie $X_f^\ddagger$ (que é formada de $B, C, \dots$) estão presentes com cada espécie distribuída entre seus estados de acordo com a lei da distribuição de Boltzmann, então, [veja a Eq. 21.129)],

$$\frac{N_f^\ddagger}{N_B N_C \dots} = \frac{z_\ddagger}{z_B z_C \dots} \exp(-\Delta \epsilon_0^\ddagger / kT) \quad (22.9)$$

em que $N_f^\ddagger, N_B, \dots$ são os números de moléculas de $X_f^\ddagger, B, \dots$, em que $z_\ddagger, z_B, \dots$ são as funções de partição molecular de $X_f^\ddagger, B, \dots$, e onde

$$\Delta \epsilon_0^\ddagger \equiv \epsilon_0(X_f^\ddagger) - \epsilon_0(B) - \epsilon_0(C) - \dots$$

é a diferença entre a energia de $X_f^\ddagger$ em seu estado mais baixo e as energias dos reagentes $B, C, \dots$ em seus estados mais baixos. A grandeza $\Delta \epsilon_0^\ddagger$ difere um pouco da altura de barreira clássica ϵ_b por causa das energias vibracionais de ponto zero de $X_f^\ddagger, B, C, \dots$; veja a Fig. 22.19.

A divisão de cada N em (22.9) por $N_A V$ converte-o em uma concentração molar. Portanto, (22.9) pode ser escrita na forma de

$$K_f \equiv \frac{[X_f^\ddagger]}{[B][C] \dots} = \frac{z_\ddagger / N_A V}{(z_B / N_A V)(z_C / N_A V) \dots} \exp(-\Delta \epsilon_0^\ddagger / kT) \quad (22.10)$$

Uma vez que (22.10) tem a mesma forma de (21.127), definimos K_f como $[X_f^\ddagger]/[B][C] \dots$. A grandeza K_f parece uma constante de equilíbrio e, frequentemente, se diz que a TST supõe que os complexos ativados estão em equilíbrio com os reagentes. Essa afirmativa é enganosa e é melhor ser evitada. A palavra “equilíbrio” sugere que as moléculas de $X_f^\ddagger$ se juntam por um tempo e, então, algumas delas seguem formando produtos e outras voltam aos reagentes, mas não é isto o que acontece. O símbolo $X_f^\ddagger$ representa aquelas supermoléculas que atravessam a superfície divisória crítica vindas do lado reagente. Por hipótese, tais supermoléculas sempre seguem formando produtos. (É verdade que as supermoléculas formadas em colisões de baixa energia só vão parcialmente por cima da barreira e, então, “rolam” de volta para formar reagentes separados, mas essas supermoléculas não são complexos ativados, pois não chegam à superfície divisória crítica.) Os complexos ativados não estão em um verdadeiro equilíbrio de reação química com os reagentes. Em vez disso, supõe-se que os complexos ativados estejam em equilíbrio *térmico* com o sistema reagente, sendo que os estados dos complexos ativados têm população de acordo com a distribuição de Boltzmann apropriada para a temperatura do sistema.

Um complexo ativado não linear com N átomos tem três graus translacionais, três graus rotacionais e $3N - 6$ graus de liberdade (coordenadas) vibracionais. A estrutura de “equilíbrio” do complexo ativado reside em um ponto de sela. Como ela fica em um caminho de energia mínima, o ponto de sela é um ponto de energia potencial mínima para todas as coordenadas, exceto uma, para a qual ele é um ponto máximo. A primeira derivada se cancela ou em um mínimo ou em um máximo, então todas as primeiras derivadas da energia potencial V para o

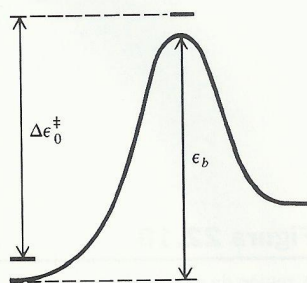
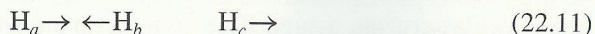


Figura 22.19

Relação entre ϵ_b e $\Delta \epsilon_0^\ddagger$.

movimento nuclear são zero no ponto de sela, e V do complexo ativado pode ser aproximado na forma de uma função quadrática das coordenadas vibracionais normais, assim como o é para uma molécula comum (Seção 20.8).

A única coordenada normal vibracional do complexo ativado para a qual V , no ponto de sela, é um máximo, é chamada de **coordenada de reação**. A “vibração” normal correspondente à coordenada de reação é anômala. Como a superfície de energia potencial se inclina para baixo ao longo da coordenada de reação para um dos lados do ponto de sela, não existe força restauradora para essa “vibração”, e é impossível uma vibração estável para trás e à frente ao longo da coordenada de reação. Em vez disso, o movimento nuclear ao longo dessa coordenada quebra o complexo ativado em produtos. Por exemplo, para a reação $H_a + H_bH_c$, o modo vibracional anômalo do complexo ativado H_3 é ν_3 (Fig. 20.26):



Esse modo leva à formação da ligação H_a-H_b e à quebra da ligação H_b-H_c , dando os produtos $H_aH_b + H_c$. À medida que H_c se afasta e H_a e H_b se movem um na direção do outro, V diminui; assim, não há força restauradora para trazer H_c de volta.

A coordenada de reação pode ser ilustrada na forma de uma linha sobre o mapa de contorno de energia potencial. Na Fig. 22.18 para o $H + H_2$, a coordenada de reação seria uma linha perpendicular à linha vsw e passando pelo ponto s . Ao longo dessa linha, R_{ab} diminui e R_{bc} aumenta. (A coordenada de reação é definida apenas na região do ponto de sela.) Para o $H + H_2$, a direção da coordenada de reação é tangente ao caminho de energia mínima no ponto de sela. Isso não é verdade para reações com complexos ativados assimétricos (por exemplo, $H + F_2$). A superfície divisória crítica da TST é definida como passando pelo ponto de sela e orientada perpendicular à coordenada de reação.

A função de partição $z_{\ddagger}^{\ddagger}$ do complexo ativado é dada pela Eq. (21.58) como $z_{\ddagger}^{\ddagger} = z_{tr}^{\ddagger} z_{rot}^{\ddagger} z_{vib}^{\ddagger} z_{el}^{\ddagger}$. A partir da Eq. (21.110), $z_{vib}^{\ddagger}$ é o produto de funções de partição para os modos vibracionais normais. Seleccionando a coordenada de reação para atenção especial, escrevemos $z_{vib}^{\ddagger} = z_{cr}^{\ddagger} z_{vib}^{\ddagger}$, onde $z_{cr}^{\ddagger}$ é a função de partição para o movimento anômalo ao longo da coordenada de reação e $z_{vib}^{\ddagger}$ é a função de partição dos modos vibracionais comuns; $z_{vib}^{\ddagger}$ é um produto sobre $3N - 7$ ou $3N - 6$ modos vibracionais, conforme a geometria do ponto de sela seja não linear ou linear. Portanto,

$$z_{\ddagger}^{\ddagger} = z_{cr}^{\ddagger} z_{\ddagger}' \quad (22.12)$$

$$z_{\ddagger}' = z_{tr}^{\ddagger} z_{rot}^{\ddagger} z_{vib}^{\ddagger} z_{el}^{\ddagger} \quad (22.13)$$

Temos que decidir como tratar o movimento ao longo da coordenada de reação de maneira a calcular $z_{cr}^{\ddagger}$. Seja Q_{cr} a distância ao longo da coordenada de reação. Conforme se observou, $\partial V / \partial Q_{cr} = 0$ no ponto de sela. Sendo assim, V é quase constante ao longo da coordenada de reação para a curta distância δ (Fig. 22.18) que define a região de existência de complexos ativados. O δ se cancela na expressão final para a constante de velocidade, então não precisamos especificar seu valor, exceto para dizer que δ é curto o suficiente para evitar que V varie de maneira significativa ao longo de Q_{cr} . Com $V \approx \text{const}$ ao longo da coordenada de reação, o componente de força para o movimento ao longo da coordenada de reação é aproximadamente zero: $F_{cr} = -\partial V / \partial Q_{cr} \approx 0$. O movimento dos complexos ativados ao longo da coordenada de reação é, portanto, tratado como um movimento translacional unidimensional da partícula livre (“livre” significa sem forças atuando) confinada a uma região de comprimento δ , a região da existência de complexos ativados. A translação ao longo da coordenada de reação é um movimento *interno* de núcleos de complexos ativados um em relação ao outro [veja, por exemplo, a Eq. (22.11)] e deve ser distinguido do movimento translacional comum do complexo ativado através do espaço tridimensional do recipiente. O primeiro movimento corresponde a $z_{cr}^{\ddagger}$ em (22.12); o último corresponde a $z_{tr}^{\ddagger}$ em (22.13).

A função de partição para uma partícula que sofre translação em uma caixa unidimensional de comprimento a é dada pelo primeiro somatório da Eq. (21.78) e observou-se que esse somatório é igual a $(2\pi mkT)^{1/2} a / h$. Substituindo a por δ e m por m_{cr} , onde m_{cr} é a massa efetiva para o movimento ao longo da coordenada de reação, obtemos $(2\pi m_{cr} kT)^{1/2} \delta / h$. (A expressão para m_{cr} pode ser resolvida, se desejado; no entanto, como m_{cr} por fim se cancelará, não precisamos nos preocupar com isso.) O primeiro somatório em (21.78) supõe movimento

em ambas as direções positiva e negativa ao longo do eixo das coordenadas, mas estamos considerando unicamente complexos ativados que estão se movendo à frente ao longo de Q_{cr} . A função de partição é uma soma sobre estados, e falta metade dos estados possíveis quando é excluído o movimento reverso. Portanto, adicionamos um fator de $1/2$ para obter z_{cr} para $X_f^\ddagger$; assim,

$$z_{cr} = \frac{1}{2}(2\pi m_{cr} kT)^{1/2} \delta / h \quad (22.14)$$

$$z_{\ddagger} = \frac{1}{2}(2\pi m_{cr} kT)^{1/2} \delta h^{-1} z'_{\ddagger} \quad (22.15)$$

onde foi usada (22.12).

Uma vez que a TST supõe que todas as supermoléculas que atravessam a superfície divisória tornam-se produtos, necessitamos apenas calcular a velocidade na qual as supermoléculas cruzam a superfície divisória para determinarmos a velocidade de reação. Seja $v_{cr} \equiv dQ_{cr}/dt$ o componente de velocidade de um dado complexo ativado ao longo da coordenada de reação. Em certo instante do tempo t_0 , imagine que existam $N_f^\ddagger$ complexos ativados no sistema. Seja τ o tempo médio necessário para um complexo ativado se mover a uma distância δ ao longo de Q_{cr} . No tempo $t_0 + \tau$, todos os $N_f^\ddagger$ complexos que estavam presentes no tempo t_0 , terão passado pela superfície localizada a uma distância δ além da superfície divisória crítica e se tornado produtos. Portanto, a velocidade de reação é igual a $N_f^\ddagger/\tau$. Porém, $\tau = \delta/\langle v_{cr} \rangle$ (onde $\langle v_{cr} \rangle$ é o valor médio de v_{cr}); assim, a velocidade de reação é $N_f^\ddagger \langle v_{cr} \rangle / \delta$. Essa velocidade é em termos de número de moléculas por unidade de tempo. Em cinética, os químicos utilizam r , a velocidade em termos de mols por unidade de volume por unidade de tempo. Dividindo por N_A para converter em mols e por V para converter em velocidade por unidade de volume, temos $r = N_f^\ddagger \langle v_{cr} \rangle / N_A V \delta = [X_f^\ddagger] \langle v_{cr} \rangle / \delta$. O emprego de (22.10) para $[X_f^\ddagger]$ dá

$$r = \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta} \frac{z_{\ddagger}/N_A V}{(z_B/N_A V)(z_C/N_A V) \cdots} \exp(-\Delta \epsilon_0^\ddagger/kT) [B][C] \cdots \quad (22.16)$$

Para concluir o cálculo de r , necessitamos de $\langle v_{cr} \rangle$. O movimento ao longo de Q_{cr} está sendo tratado como uma translação. Conforme com os outros graus de liberdade do complexo ativado, supomos uma distribuição de Boltzmann de energia para essa translação. Sendo assim, a fração de complexos com velocidades ao longo de Q_{cr} na faixa de v_{cr} a $v_{cr} + dv_{cr}$ é $Be^{-m_{cr}v_{cr}^2/2kT} dv_{cr}$, onde B é uma constante [veja a Eq. (14.42)]. Para determinar B , integramos essa expressão de $v_{cr} = 0$ até ∞ (os valores negativos de v_{cr} são excluídos, conforme notado acima) e fazemos a probabilidade total igual a um: $B \int_0^\infty e^{-m_{cr}v_{cr}^2/2kT} dv_{cr} = 1$. O uso da integral 2 da Tabela 14.1 dá $B = 2(m_{cr}/2\pi kT)^{1/2}$. A densidade de probabilidade $g(v_{cr})$ para v_{cr} é, portanto,

$$g(v_{cr}) = 2(m_{cr}/2\pi kT)^{1/2} e^{-m_{cr}v_{cr}^2/2kT} \quad (22.17)$$

O valor médio de v_{cr} é dado por (14.38) na forma de $\langle v_{cr} \rangle = \int_0^\infty v_{cr} g(v_{cr}) dv_{cr}$. A substituição de (22.17) e o emprego da integral 5 da Tabela 14.1 dão (Probl. 22.4)

$$\langle v_{cr} \rangle = (2kT/\pi m_{cr})^{1/2} \quad (22.18)$$

A substituição de (22.18) e (22.15) em (22.16) dá

$$r = \frac{1}{\delta} \left(\frac{2kT}{\pi m_{cr}} \right)^{1/2} \frac{(2\pi m_{cr} kT)^{1/2} \delta}{2h} \frac{z'_{\ddagger}/N_A V}{(z_B/N_A V)(z_C/N_A V) \cdots} \exp(-\Delta \epsilon_0^\ddagger/kT) [B][C] \cdots$$

Para a reação elementar $B + C + \cdots \rightarrow$ produtos, a velocidade de reação é $r = k_r[B][C] \cdots$, onde k_r é a constante de velocidade. (O subscrito r evita confusão com a constante k de Boltzmann.) Temos $k_r = r/[B][C] \cdots$; então,

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{z'_{\ddagger}/N_A V}{(z_B/N_A V)(z_C/N_A V) \cdots} \exp(-\Delta \epsilon_0^\ddagger/kT) \quad \text{gás ideal} \quad (22.19)$$

que é a expressão da TST desejada para a constante de velocidade de uma reação elementar entre gases ideais e é o resultado fundamental da presente seção.

Algumas vezes, é incluído um fator κ (capa) no lado direito de (22.19). A grandeza κ (que fica entre 0 e 1) é chamada de *coeficiente de transmissão* e considera a possibilidade de a forma da superfície de energia potencial poder ser tal que algumas das supermoléculas que atravessam a superfície divisória crítica são refletidas de volta dando reagentes. Como não há qualquer maneira simples de calcular κ , e como é provável de ele estar razoavelmente próximo de 1 na maioria dos casos, ele será omitido.

Um ponto fraco na dedução precedente de (22.19) é o uso bastante arbitrário da função de partição da partícula em uma caixa para z_{cr} . Existem deduções que evitam essa suposição (veja *Bernasconi*, parte 1, p. 20; *Steinfeld, Francisco e Hase*, seção 10.3), e essas deduções dão o resultado (22.19).

Para calcular $z'_{\ddagger} = z_{tr}^{\ddagger} z_{rot}^{\ddagger} z_{vib}^{\ddagger} z_{el}^{\ddagger}$, precisamos da massa do complexo ativado (para calcular $z_{tr}^{\ddagger}$), sua estrutura de equilíbrio (para calcular os momentos de inércia em $z_{rot}^{\ddagger}$), suas frequências vibracionais e a degenerescência do seu nível eletrônico fundamental. A estrutura de equilíbrio é dada pela localização do ponto de sela. As frequências vibracionais no modo normal podem ser determinadas se é conhecida a superfície de energia potencial na região do complexo ativado; as frequências vibracionais são relacionadas às constantes de força e as constantes de força são as segundas derivadas de V com relação às coordenadas vibracionais normais [veja a Eq. (20.23)]. Para calcular $\Delta\epsilon_0^{\ddagger}$, necessitamos da altura da barreira (e das frequências vibracionais, para corrigir para vibrações de ponto zero).

A grandeza kT/h em (22.19) é igual a $0,6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ a 300 K e $2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ a 1000 K. A temperaturas de 300 a 400 K, z_{tr} é tipicamente 10^{24} V/cm^3 a 10^{27} V/cm^3 , z_{rot} é tipicamente 10 a 1000, e cada modo vibracional normal tipicamente contribui com um fator de 1 a 3 para z_{vib} .

A equação que precede (21.81), que foi considerada para determinar z_{cr} , é um resultado mecânico-estatístico (semi)clássico, pois foi deduzida supondo-se que os níveis tivessem espaçamentos próximos em comparação com kT , de forma que o somatório pudesse ser substituído por uma integral. Além disso, $\langle v_{cr} \rangle$ foi calculada usando uma distribuição de Boltzmann oriunda da mecânica clássica. Assim, uma suposição adicional da TST é que *o movimento ao longo da coordenada de reação pode ser tratado de forma clássica*. Para reações que envolvem espécies leves, essa suposição falha, e deve ser aplicada uma correção para tunelamento quântico (Seção 22.3). Foram propostos diversos métodos para calcular correções de tunelamento para velocidades de reação pela TST [B. C. Garrett e D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.*, **83**, 200 (1979); *J. Chem. Phys.*, **79**, 4931 (1983)]. Têm sido propostas diversas versões quânticas da TST que podem dar resultados com uma compensação correta para tunelamento [J. W. Tromp e W. H. Miller, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3482 (1986)].

EXEMPLO 22.2 Cálculo TST de uma constante de velocidade

O cálculo mais exato da superfície de energia potencial do H_3 na região do ponto de sela dá uma altura de barreira clássica de 9,61 kcal/mol (na aproximação de Born-Oppenheimer) e um estado de transição linear com distâncias de ligação $R_{ab}^{\ddagger} = R_{bc}^{\ddagger} = 0,930 \text{ \AA}$. Os números de onda vibracional do complexo ativado DH_2 (calculado a partir da superfície do H_3 considerando a variação da massa) são 1766 cm^{-1} (estiramento simétrico) e 840 cm^{-1} (deformação angular degenerada) [S. L. Mielke *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 224313 (2005)]. O comprimento de ligação e o número de onda vibracional do H_2 são $R_{bc} = 0,741 \text{ \AA}$ e 4400 cm^{-1} . Use a teoria de estado de transição para calcular a constante de velocidade para $D + H_2 \rightarrow DH + H$ a 450 K. (O valor experimental é $9 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.)

A Eq. (22.19) com $B = D$ e $C = H_2$ e a Eq. (22.13) são

$$k_r = N_A k T h^{-1} \exp(-\Delta\epsilon_0^{\ddagger}/kT) \frac{(z_{tr}^{\ddagger}/V) z_{rot}^{\ddagger} z_{vib}^{\ddagger} z_{el}^{\ddagger}}{(z_{tr,D}/V) z_{el,D} (z_{tr,H_2}/V) z_{rot,H_2} z_{vib,H_2} z_{el,H_2}}$$

Uma vez que $\tilde{\nu} = \nu/c$, a energia do ponto zero (EPZ) do complexo ativado é

$$\frac{1}{2} h c (1766 \text{ cm}^{-1} + 840 \text{ cm}^{-1} + 840 \text{ cm}^{-1}) = 3,42 \times 10^{-20} \text{ J}$$

A EPZ de D é zero e o do H_2 é $\frac{1}{2}hc\tilde{\nu} = 4,37 \times 10^{-20}$ J. A variação em EPZ é $-0,95 \times 10^{-20}$ J. A altura ε_b de barreira clássica em uma base por molécula é determinada dividindo-se 9,61 kcal/mol por N_A para dar (Probl. 22.5) $6,68 \times 10^{-20}$ J. Portanto, (Fig. 22.19), $\Delta\varepsilon_0^\ddagger = 5,73 \times 10^{-20}$ J.

Vimos, seguindo a Eq. (21.92), que $z_{el,D} = 2$. Como o DH_2 também tem um elétron não emparelhado, podemos esperar que $z_{el}^\ddagger = 2$. O nível eletrônico fundamental do H_2 é não degenerado, e $z_{el,H_2} = 1$.

A Eq. (21.85) para z_{rot} dá

$$\frac{z_{rot}^\ddagger}{z_{rot,H_2}} = \frac{I^\ddagger}{I_{H_2}} \frac{\sigma_{H_2}}{\sigma^\ddagger}$$

Os números de simetria são $\sigma_{H_2} = 2$ e $\sigma^\ddagger = \sigma_{DH_2} = 1$. Aplicando (17.82) e (20.41) para os momentos de inércia, encontra-se (Probl. 22.6) $I_{H_2} = \frac{1}{2}m_H R_{bc}^2$ e $I^\ddagger/I_{H_2} = 8,66$. Portanto, $z_{rot}^\ddagger/z_{rot,H_2} = 17,3$.

O uso de $\tilde{\nu} = \nu/c$ e das Eqs. (21.90) e (21.110) para z_{vib} dá $z_{vib,H_2} = 1,000$ e $z_{vib}^\ddagger = 1,156$ a 450 K (Probl. 22.7).

A Eq. (21.81) para z_{tr} dá, a 450 K (Probl. 22.7),

$$\frac{z_{tr}^\ddagger/V}{(z_{tr,D}/V)(z_{tr,H_2}/V)} = \left(\frac{m_{DH_2}}{m_D m_{H_2}}\right)^{3/2} \left(\frac{h^2}{2\pi kT}\right)^{3/2} = 5,51 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$$

Uma vez que z_{tr} é adimensional, a razão anterior tem unidades de volume.

A substituição na expressão para k_r dá, a 450 K (Probl. 22.7),

$$k_r = 6,2 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

[O valor da TST é substancialmente inferior ao valor experimental de $9 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, principalmente porque o tunelamento foi ignorado. Um cálculo aproximado da correção do tunelamento dá um fator de 2,0 para essa reação a 450 K; veja B. C. Garrett e D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **72**, 3460 (1980).]

O tratamento apropriado dos números de simetria nas funções de partição na equação de constante de velocidade da TST é um pouco complicado em certos casos, tal como em reações simétricas, ou quando um reagente ou estado de transição é quiral ou tem confôrmeros múltiplos, ou quando existe rotação interna em uma espécie. Para os procedimentos apropriados, veja A. Fernández-Ramos *et al.*, *Theor. Chem. Acc.*, **118**, 813 (2007); E. Pollak e P. J. Pechukas, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2984 (1978).

Relação entre TST e a Teoria de Colisão de Esferas Rígidas

Para uma reação bimolecular $B + C \rightarrow \text{produtos}$ (com $B \neq C$), suponha que ignoremos a estrutura interna das moléculas colidentes e as tratemos como esferas rígidas de raios r_B e r_C . Então, as funções de partição dos reagentes são $z_B = z_{tr,B}$ e $z_C = z_{tr,C}$. A Eq. (21.81) dá

$$z_B/V = (2\pi m_B kT/h^2)^{3/2}, \quad z_C/V = (2\pi m_C kT/h^2)^{3/2}$$

A escolha mais razoável do estado de transição é as duas esferas rígidas em contato. Uma molécula diatômica comum tem um único modo vibracional; então, o complexo ativado “diatômico” tem zero modos vibracionais, pois a coordenada de reação substitui a única vibração. As esferas de massas m_B e m_C são separadas por uma distância de centro a centro de $r_B + r_C$ no estado de transição, e (17.82) dá o momento de inércia na forma de $I = \mu(r_B + r_C)^2$, onde $\mu \equiv m_B m_C / (m_B + m_C)$ [Eq. (17.79)]. As Eqs. (21.81) e (21.85) dão a função de partição do complexo ativado na forma de

$$\frac{z_{tr}^\ddagger}{V} = \frac{z_{tr}^\ddagger}{V} \frac{1}{z_{rot}^\ddagger} = \left[\frac{2\pi(m_B + m_C)kT}{h^2} \right]^{3/2} 8\pi^2 \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} (r_B + r_C)^2 \frac{kT}{h^2}$$

Efeitos Isotópicos

Considere uma reação cuja etapa determinante da velocidade envolve a quebra de uma ligação C–H em um reagente. Suponha que substituamos o átomo de hidrogênio nessa ligação por deutério. A frequência da vibração de estiramento C–H é $\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$. Temos $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \approx m_1 m_2 / m_2 = m_1$, onde $m_1 = m_H$ e m_2 é a massa do restante da molécula e admitimos que $m_2 \gg m_1$. A substituição de H por D não altera a constante de força k e dá $\mu \approx m_1 = m_D \approx 2m_H$; assim, $\nu_{CD} \approx \nu_{CH}/2^{1/2}$. A energia vibracional de ponto zero do reagente é diminuída em $\frac{1}{2}h(\nu_{CH} - \nu_{CD}) = \frac{1}{2}h\nu_{CH}(1 - 1/2^{1/2}) = 0,146h\nu_{CH}$. No complexo ativado, o estiramento da ligação C–H ou C–D corresponde ao movimento ao longo da coordenada de reação que quebra o complexo ativado em produtos (conforme discutimos anteriormente na presente seção) e a “vibração” de estiramento CH ou CD não contribui de forma alguma para a energia do ponto zero do complexo ativado. É claro que a substituição isotópica não tem qualquer efeito na superfície de energia potencial, que é determinada pela solução da equação eletrônica de Schrödinger.

Como a EPZ dos reagentes é diminuída em $0,146h\nu_{CH}$ e uma vez que a superfície de energia potencial e a EPZ do complexo ativado não são afetadas, a substituição de H por D aumentará $\Delta\epsilon_0^\ddagger$ na Fig. 22.19 em $0,146h\nu_{CH}$. O fator $\exp(-\Delta\epsilon_0^\ddagger/kT)$ na equação da TST (22.19) para k_r , então, diminuirá k_r de forma substancial (por um fator de 8 à temperatura ambiente – Probl. 22.14). Se o tunelamento for importante, isso diminuirá mais ainda a constante de velocidade para a espécie deuterada, pois o D mais pesado atravessa menos facilmente que o H. A substituição isotópica também afetará outras frequências vibracionais, mas essas vibrações ocorrem tanto no reagente quanto no complexo ativado, e suas variações resultarão em somente uma pequena variação líquida da velocidade. Da mesma forma, os efeitos da substituição isotópica em z_{tr} e z_{rot} afetarão k_r apenas ligeiramente.

A discussão precedente supõe que o átomo de H se separa da molécula sem ser transferido para outra espécie. No entanto, a situação mais comum é a transferência de um átomo de H, com uma nova ligação sendo formada assim que a antiga é quebrada: $MH + N \rightarrow M + HN$, em que o estado de transição é $M \cdots H \cdots N$. Para este caso, observa-se que (na ausência de tunelamento) a diminuição por um fator de 8 à temperatura ambiente na deuteração é o efeito máximo, e efeitos menores ocorrem caso o estado de transição seja não simétrico. (Veja Moore e Pearson, p. 367-370; R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman e Hall, 1980, cap. 4.)

Se a substituição de H por D em uma ligação C–H diminui a constante de velocidade k_r substancialmente, a etapa determinante da velocidade envolve a quebra daquela ligação; se k_r varia apenas ligeiramente na substituição isotópica, a etapa determinante da velocidade pode não envolver a quebra daquela ligação. Esta é uma das técnicas empregadas para determinar os mecanismos das reações. Veja T. H. Lowry e K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2. ed., Harper e Row, 1981, p. 205-212, 222-225.)

Testes da TST

Como as superfícies de energia potencial exatas não são conhecidas para a maioria das reações químicas, geralmente tem-se que supor a estrutura do complexo ativado e estimar suas frequências vibracionais usando regras empíricas aproximadas que relacionam comprimentos de ligação e frequências vibracionais. Herschbach e colaboradores utilizaram a TST para calcular os fatores A de 12 reações bimoleculares em fase gasosa. Os valores experimentais de A podem estar errados por um fator de 3 ou 4. Poder-se-ia considerar um fator de talvez 2 ou 3 como o erro em $z_{tr}^\ddagger$, pois isso é determinado por suposições. Assim, um valor TST de A que não seja maior que $10^{\pm 1}$ vezes o valor experimental pode ser visto como uma confirmação da TST. Dos 12 valores de A calculados, dez estavam corretos em até um fator de 10. [D. Herschbach *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **56**, 736 (1956); Knox, p. 237-239.]

As reações para as quais a superfície de energia potencial tenha sido calculada com exatidão envolvem espécies leves para as quais o tunelamento é importante, de modo que é difícil testar a TST nesses casos. No entanto, uma versão quantomecânica da TST tem dado bom acordo com valores experimentais de k_r para a reação $D + H_2 \rightarrow HD + H$. [Veja S. Chapman, B. C. Garrett e W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **63**, 2710 (1975).]

Um outro tipo de teste compara as previsões da TST com os resultados de cálculos de trajetória (Seção 22.3). A maioria dessas comparações tem dado um acordo bastante bom.

No entanto, em alguns casos os cálculos de trajetória mostram que os estados do complexo ativado não têm a população de acordo com a distribuição de Boltzmann. Com certas formas de superfície de energia potencial, os cálculos de trajetória mostram que uma fração significativa de supermoléculas é refletida de volta aos reagentes após cruzarem a superfície divisória crítica. Veja M. Morokuma e M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **55**, 63 (1971); D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.*, **83**, 188 (1979).

Ainda outra maneira de testar a TST é fazer uma substituição isotópica em um reagente e comparar o efeito observado em k_r com o calculado pela TST. Os testes de isótopos cinéticos tendem a confirmar a validade da TST. (Veja *Weston e Schwartz*, seção 4.11.)

Ainda que não se disponha de resultados definitivos, o peso da evidência é de que a teoria de estado de transição funciona razoavelmente bem na maioria (não todos) dos casos. Além disso, a teoria é de imensa ajuda para dar um entendimento conceitual das reações químicas. Uma revisão da teoria concluiu que “a teoria de estado de transição oferece uma estrutura conceitual útil para a discussão de reações químicas em quase todas as condições” [D. G. Truhlar, W. L. Hase e J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2664 (1983)].

Para extensões da teoria de estado de transição, veja *Laidler* (1987), seção 4.9; D. G. Truhlar *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12771 (1996).

Um refinamento da TST é a TST *variacional* (sigla em inglês VTST). Na VTST, em vez de se colocar a superfície divisória no ponto de sela da superfície de energia potencial, coloca-se a superfície divisória no ponto sobre o caminho de energia mínima que torna a constante de velocidade calculada um mínimo. A VTST foi testada para um conjunto de reações que envolvem três átomos comparando-se suas previsões contra as de constantes de velocidade calculadas efetuando-se cálculos quântomecânicos (T. C. Allison e D. G. Truhlar em *Modern Methods for Multidimensional Dynamic Calculations in Chemistry*, e D. L. Thompson, ed., World Scientific, 1998, p. 618; disponível em comp.chem.umn.edu/Truhlar/docs/C59.pdf). Para temperaturas na faixa de 1000 a 2400 K, a VTST tem erros médios de cerca de 20%, comparada com os erros médios de 50 a 140% para a TST. Para temperaturas menores, a VTST tem erros muito maiores, por ignorar o tunelamento (todas essas reações tinham pelo menos um átomo de H), mas, quando foram incluídas correções para tunelamento, a VTST com correções de tunelamento também foi bastante exata em temperaturas baixas, com erros médios de 30 a 40% na faixa de 250 a 400 K. A TST teve erros muito grandes a baixa T .

TST e Propriedades de Transporte

A aplicabilidade da TST é mais ampla do que implica a dedução anterior, e a teoria pode ser aplicada a processos de transporte tais como difusão e escoamento viscoso em líquidos; veja *Hirschfelder, Curtiss e Bird*, seção 9.2. (Para se difundir de um local para outro, uma molécula em um líquido tem que passar se espremendo entre seus vizinhos; a variação em energia potencial para esse processo se assemelha à Fig. 22.5.)

22.5 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO PARA REAÇÕES EM FASE GASOSA

Comparando (22.19) com (21.127), vemos que a expressão que segue kT/h em (22.19) se assemelha a uma constante de equilíbrio, sendo que a única diferença é que $z'_\ddagger$ não é a função de partição completa do complexo ativado, mas omite a contribuição de z_{cr} [veja a Eq. (22.12)]. Portanto, é costume definir $K_c^\ddagger$ por

$$K_c^\ddagger \equiv \frac{z'_\ddagger/N_A V}{(z_B/N_A V)(z_C/N_A V) \cdots} \exp(-\Delta \epsilon_0^\ddagger/kT) \quad (22.24)$$

Observe em (22.10) que $K_c^\ddagger \neq [X_f^\ddagger]/[B][C] \cdots$. Em vez disso, as Eqs. (22.10) e (22.15) dão

$$K_c^\ddagger = K_f \left(\frac{2}{\pi m_{cr} kT} \right)^{1/2} \frac{h}{\delta} \quad (22.25)$$

onde $K_f \equiv [X_f^\ddagger]/[B][C] \cdots$. A equação da TST (22.19) se transforma em

$$k_r = \frac{kT}{h} K_c^\ddagger \quad (22.26)$$

Na termodinâmica, o estado-padrão usado para os gases ideais é o estado em que $P = P^\circ \equiv 1$ bar na temperatura T . Na cinética, as constantes de velocidade normalmente são expressas em termos de concentrações e é mais conveniente utilizar um estado-padrão que tenha unidade de concentração em vez de unidade de pressão. A Eq. (6.4) e $P_i = n_i RT/V = c_i RT$ dão $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i/P^\circ = \mu_i^\circ + RT \ln c_i RT/P^\circ = \mu_i^\circ + RT \ln RTc^\circ/P^\circ + RT \ln c_i/c^\circ$, onde $c^\circ \equiv 1$ mol/dm³. Quando $c_i = c^\circ$, o potencial químico transforma-se em $\mu_i^\circ + RT \ln RTc^\circ/P^\circ \equiv \mu_{c,i}^\circ$. Portanto, $\mu_i = \mu_{c,i}^\circ + RT \ln c_i/c^\circ$, onde $\mu_{c,i}^\circ$ é o potencial químico do gás ideal i na concentração de 1 mol/L na temperatura T . Substituindo na condição de equilíbrio $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ e seguindo as mesmas etapas que levaram à (6.14), obtemos

$$\Delta G_c^\circ = -RT \ln K_c^\circ = -RT \ln [K_c/(c^\circ)^{\Delta n/\text{mol}}] \quad (22.27)$$

onde $\Delta G_c^\circ \equiv \sum_i \nu_i \mu_{c,i}^\circ$ e $K_c^\circ \equiv \Pi_i (c_i/c^\circ)^{\nu_i} = \Pi_i c_i^{\nu_i} / \Pi_i (c^\circ)^{\nu_i} = K_c/(c^\circ)^{\Delta n/\text{mol}}$, onde $K_c \equiv \Pi_i c_i^{\nu_i}$.

Para o processo $B + C + \dots \rightarrow \{X_f^\ddagger\}$, temos $\Delta n/\text{mol} = 1 - n$, onde n é a molecularidade da reação. Por analogia com (22.27), definimos $\Delta G_c^{\circ\ddagger}$, a **energia de ativação de Gibbs padrão na escala de concentração**, na forma de

$$\Delta G_c^{\circ\ddagger} \equiv -RT \ln [K_c^\ddagger (c^\circ)^{1-n}] \quad (22.28)$$

O emprego de (22.28) em (22.26) dá

$$k_r = kTh^{-1}(c^\circ)^{1-n} e^{-\Delta G_c^{\circ\ddagger}/RT} \quad (22.29)$$

Esta é a versão termodinâmica da expressão da TST para a constante de velocidade. Quanto mais alto o valor de $\Delta G_c^{\circ\ddagger}$, mais lenta a reação.

Em analogia com (6.25) e (6.36), definimos $K_p^{\circ\ddagger}$ e $\Delta H^{\circ\ddagger}$ para reações em fase gasosas na forma de

$$K_p^{\circ\ddagger} \equiv K_c^{\circ\ddagger} (RTc^\circ/P^\circ)^{1-n} \quad (22.30)$$

$$\Delta H_c^{\circ\ddagger} = \Delta H^{\circ\ddagger} \equiv RT^2 d \ln K_p^{\circ\ddagger}/dT \quad (22.31)$$

Uma vez que as entalpias de gases ideais dependem exclusivamente de T , a entalpia de ativação-padrão é a mesma conforme o estado-padrão seja $P = 1$ bar ou $c = 1$ mol/L, isto é, $\Delta H^{\circ\ddagger} = \Delta H_c^{\circ\ddagger}$.

A **entropia de ativação-padrão na escala de concentração** $\Delta S_c^{\circ\ddagger}$ é definida por $\Delta S_c^{\circ\ddagger} \equiv (\Delta H_c^{\circ\ddagger} - \Delta G_c^{\circ\ddagger})/T$, então,

$$\Delta G_c^{\circ\ddagger} = \Delta H_c^{\circ\ddagger} - T \Delta S_c^{\circ\ddagger} \quad (22.32)$$

A substituição de (22.32) em (22.29) dá

$$k_r = kTh^{-1}(c^\circ)^{1-n} e^{\Delta S_c^{\circ\ddagger}/R} e^{-\Delta H_c^{\circ\ddagger}/RT} \quad (22.33)$$

As grandezas $\Delta G_c^{\circ\ddagger}$, $\Delta H_c^{\circ\ddagger}$ e $\Delta S_c^{\circ\ddagger}$ são as variações de G , H e S à temperatura T , quando 1 mol de $X_f^\ddagger$ em seu estado-padrão (concentração de 1 mol/L) é formado a partir dos reagentes puros separados em seus estados-padrão a 1 mol/L, exceto que são omitidas as contribuições de movimento ao longo da coordenada de reação para as propriedades $G^\ddagger$, $H^\ddagger$ e $S^\ddagger$ do complexo ativado $X_f^\ddagger$. Em outras palavras, no cálculo de $G^\ddagger$, $H^\ddagger$ e $S^\ddagger$, a partir de equações da mecânica estatística do Capítulo 21, utilizamos $z'_\ddagger$ em vez de $z_\ddagger$ (onde $z'_\ddagger = z_\ddagger/z_{\text{cr}}$).

As Eqs. (16.68) e (22.26) dão, para a energia de ativação, $E_a \equiv RT^2 d \ln k_r/dT = RT + RT^2 d \ln K_c^{\circ\ddagger}/dT$. As Eqs. (22.30) e (22.31) dão $d \ln K_c^{\circ\ddagger}/dT = d \ln K_p^{\circ\ddagger}/dT + (n-1)/T = \Delta H^{\circ\ddagger}/RT^2 + (n-1)/T$. Portanto,

$$E_a = \Delta H^{\circ\ddagger} + nRT \quad \text{reação em fase gasosa} \quad (22.34)$$

onde n é molecularidade da reação.

A Eq. (5.10) dá $\Delta H^{\circ\ddagger} = \Delta U^{\circ\ddagger} + (1-n)RT$. A substituição em (22.34) dá $E_a = \Delta U^{\circ\ddagger} + RT$, onde $\Delta U^{\circ\ddagger}$ é igual a U_m para $X_f^\ddagger$ a T (omitindo-se a contribuição de movimento ao longo da coordenada de reação) menos $U_{m,B} + U_{m,C} + \dots$ a T . Essa equação dá uma interpretação física simples da energia de ativação E_a .

A Eq. (16.69) dá o fator pré-exponencial como $A \equiv k_r e^{E_a/RT}$, e o emprego de (22.33) e (22.34) dá a relação entre A e a entropia de ativação $\Delta S_c^{\circ\ddagger}$:

$$A = (kT/h)(c^\circ)^{1-n} e^n e^{\Delta S_c^\ddagger/R} \quad \text{reação em fase gasosa} \quad (22.35)$$

A partir dos valores experimentais de A e E_a , podemos calcular $\Delta S_c^\ddagger$ e $\Delta H_c^\ddagger$ considerando (22.34) e (22.35). A Eq. (22.32), então, dá $\Delta G_c^\ddagger$.

Para uma reação bimolecular em fase gasosa, o complexo ativado tem menos graus de liberdade translacionais e rotacionais e mais graus de liberdade vibracionais do que o par de moléculas reagentes. O maior espaçamento entre os níveis vibracionais comparado com os níveis rotacionais e translacionais torna a contribuição de uma vibração para S menor que a de uma rotação ou translação. Assim, a entropia de ativação $\Delta S_c^\ddagger$ geralmente é negativa para uma reação bimolecular em fase gasosa.

22.6 REAÇÕES UNIMOLECULARES

Em uma decomposição ou isomerização unimolecular de uma molécula poliatômica A , a reação química elementar $A^* \rightarrow \text{produtos}$ é precedida da reação física elementar $A + M \rightarrow A^* + M$, que coloca A em um nível vibracional excitado (Seção 16.11).

Para uma reação unimolecular em fase gasosa na região de baixas pressões, a velocidade de formação de moléculas de A vibracionalmente excitadas (simbolizadas por A^*) cai abaixo daquela necessária para manter a população de Boltzmann de A^* . Uma vez que a equação da TST (22.19) supõe uma população de estados dos reagentes em equilíbrio, não podemos aplicar (22.19) à reação global $A \rightarrow \text{produtos}$ nestas condições de pressão. Na região de alta pressão, a população Boltzmann de A^* é mantida, de modo que a TST pode ser utilizada para calcular $k_{\text{uni}, P=\infty}$, a constante de velocidade a alta pressão experimentalmente observada.

Para muitas reações unimoleculares, a superfície de energia potencial mostra um ponto de sela e podemos identificar o estado de transição com esse ponto de sela.

Por exemplo, para a reação unimolecular de isomerização $\text{cis-CHF=CHF} \rightarrow \text{trans-CHF=CHF}$, o caminho de energia mínima entre o reagente e o produto envolve uma rotação de 180° de um dos grupos CHF com relação ao outro. À medida que esses grupos giram, a sobreposição entre os OA $2p$ do carbono que formam a ligação π é perdida gradativamente, tornando-se zero em uma rotação de 90° . O ponto de energia máxima no caminho de energia mínima fica a 90° , e isto é o estado de transição. Durante a rotação do composto cis para o trans , as distâncias de ligação irão variar, mas essas variações são pequenas em comparação com a variação do ângulo de rotação. Portanto, $V \approx V(\theta)$, onde θ é o ângulo entre os dois planos de CHF. Com apenas uma variável, a superfície de energia potencial torna-se uma reta (Fig. 22.20). As energias de ligação dupla e ligação simples carbono-carbono são 615 e 344 kJ/mol (Tabela 19.1), de modo que esperamos que a energia de estado de transição esteja cerca de 271 kJ/mol acima da energia do reagente. A E_a observada é 264 kJ/mol. A barreira é vencida quando energia vibracional suficiente flui para dentro do modo normal de vibração que envolve a rotação em torno do eixo CC.

Para a decomposição unimolecular $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl}$, o estado de transição provável é mostrado na Fig. 22.20b. Podemos esperar que esse estado de transição, com suas ligações HC e ClC parcialmente quebradas e ligações CC π e HCl parcialmente formadas, fique em um máximo no caminho de energia mínima.

No entanto, muitas são as decomposições unimoleculares cujas superfícies de energia potencial não têm ponto de sela. A Fig. 22.21 mostra mapas de contorno de energia potencial para as moléculas HCN e CO_2 com o ângulo de ligação θ restrito a seu valor de equilíbrio de 180° . Os pontos nos centros dos contornos de 2 eV correspondem às geometrias de equilíbrio do HCN e CO_2 ; cada um desses pontos fica na parte inferior de um poço. Para a reação unimolecular $A \rightarrow \text{produtos}$, a supermolécula é o próprio A , e a superfície de energia potencial para a reação é a própria energia potencial da molécula A . Sendo assim, existe um poço (em vez de um ponto de sela como nas reações bimoleculares triatômicas) no canto esquerdo inferior dos mapas de contorno lineares da Fig. 22.21.

O zero de energia na Fig. 22.21 é considerado na parte inferior do poço (a geometria de equilíbrio). A Fig. 22.21b mostra que a decomposição $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ tem um ponto de sela no caminho de energia mínima (que envolve o estiramento de uma das ligações CO até ela se quebrar, com os átomos permanecendo colineares); o ponto de sela fica entre os contor-

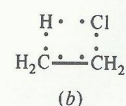
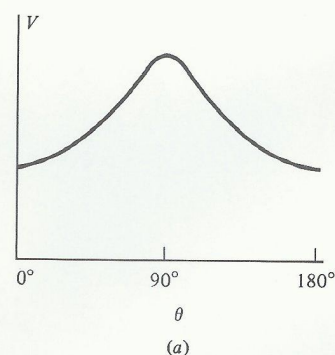
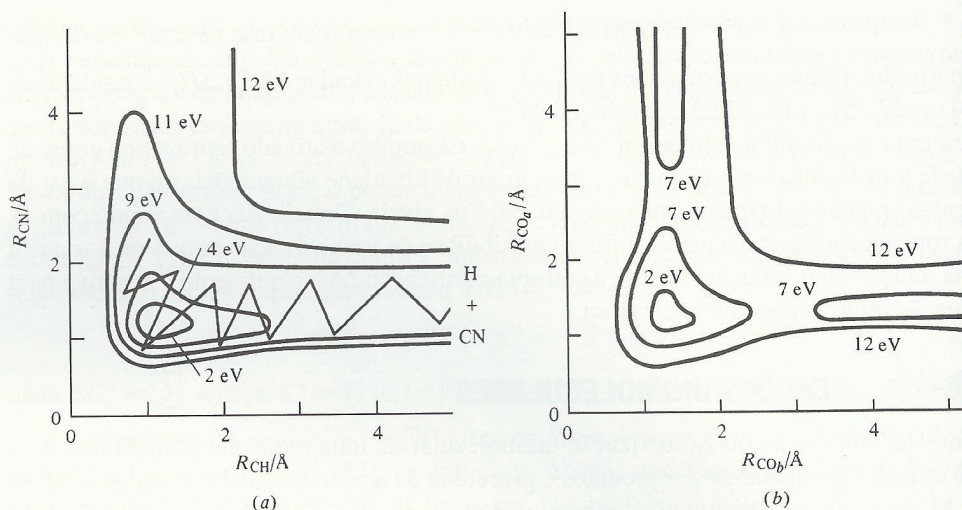


Figura 22.20

(a) Energia potencial em função do ângulo de rotação para $\text{cis-CHF=CHF} \rightarrow \text{trans-CHF=CHF}$.
(b) Estado de transição para a decomposição do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

**Figura 22.21**

Mapas de contorno de energia potencial para configurações lineares de (a) HCN; (b) CO₂.

nos a 7 eV. No entanto, a decomposição $\text{HCN} \rightarrow \text{H} + \text{CN}$ não apresenta nenhum ponto de sela. A energia potencial na Fig. 22.21a aumenta continuamente à medida que R_{CH} aumenta. A queda de V a grandes distâncias ao longo do caminho de decomposição do CO₂ é devida à formação da terceira ligação da ligação tripla no monóxido de carbono. Podemos esperar que uma decomposição unimolecular, onde não são formadas quaisquer ligações novas nos produtos, não mostre qualquer ponto de sela. (A curva em zigue-zague na Fig. 22.21 é explicada posteriormente.)

Para aplicar a TST onde não existe qualquer ponto de sela, temos que escolher uma superfície divisória tal que seja altamente provável que uma supermolécula que esteja atravessando essa superfície forme produtos. É claro que a superfície divisória deve estar muito mais perto dos produtos que da molécula reagente nesse caso. Fala-se de um complexo ativado “frouxo”. Por exemplo, para a decomposição $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$, a superfície divisória corresponderá a uma ligação carbono-carbono muito alongada. O complexo ativado se assemelhará muito com dois radicais CH₃ e terá mais graus de liberdade rotacionais que o C₂H₆. Foram propostos dois métodos diferentes para a escolha da superfície divisória em uma reação unimolecular sem qualquer ponto de sela (para os detalhes, veja *Forst*, cap. 11). A distância carbono-carbono no complexo ativado frouxo C₂H₆[‡] vem a ser 5 Å, em comparação com 1,5 Å no C₂H₆.

A curva em zigue-zague na Fig. 22.21 é uma trajetória clássica para a reação de decomposição $\text{HCN}^* \rightarrow \text{H} + \text{CN}$. A trajetória começa bem longe da geometria de equilíbrio do HCN, correspondente a um nível vibracional excitado do HCN (conforme indicado pelo asterisco). As vibrações continuam até que a ligação H–C tenha alongado o suficiente para se romper. Essa figura está incompleta, pois omite as vibrações de deformação angular.

Para a reação unimolecular $A \rightarrow \text{produtos}$, a equação da TST (22.19) dá a constante de velocidade a alta pressão na forma de

$$k_{\text{uni}, P=\infty} = \frac{kT}{h} \frac{z'_{\ddagger}}{z_A} e^{-\Delta \varepsilon_{\ddagger}^0/kT} \quad (22.36)$$

E o que dizer da região de baixas pressões? Uma teoria que considera o cálculo de k_{uni} nessa região foi desenvolvida por Marcus e Rice em 1951-1952. A teoria de Marcus-Rice baseia-se em parte no trabalho anterior de Rice, Ramsperger e Kassel e é, portanto, comumente chamada de *teoria RRKM* de reações unimoleculares. Para os detalhes da teoria RRKM, veja *Holbrook, Pilling e Robertson; Gardiner*, seções 5-2 e 5-3. A comparação com dados experimentais mostra que a teoria RRKM funciona muito bem em quase todos os casos. A altas pressões, o resultado da RRKM reduz-se à equação da TST (22.36).

22.7 REAÇÕES TRIMOLECULARES

Os melhores exemplos de reações trimoleculares em fase gasosa (Seção 16.12) são as recombinações de dois átomos, para as quais é necessária uma terceira espécie (M) para car-

regar parte da energia de ligação a fim de evitar a dissociação. A Fig. 22.3 é o mapa de contorno de energia potencial para configurações colineares da reação de recombinação $H + H + H \rightarrow H_2 + H$. Uma trajetória que começa no ponto i e é paralela ao eixo R_{bc} corresponde a H_b e H_c se aproximando um do outro, enquanto H_a permanece distante. Imagine uma bola rolando na superfície de energia potencial ao longo dessa trajetória. A bola vai rolar descendo para o vale de $H_a + H_bH_c$, passará pela distância internuclear de equilíbrio $R_{bc} = 0,74 \text{ \AA}$, rolará subindo pela lateral do vale com $R_{bc} < 0,74 \text{ \AA}$ até atingir uma altitude de 110 kcal/mol (que foi a energia potencial inicial do sistema no ponto i) e, em seguida, inverterá exatamente seu caminho, terminando de volta ao ponto i . Assim, se H_a não participar, a molécula H_bH_c recém-formada se dissociará de volta em átomos. Uma trajetória que conduz à formação de uma molécula H_bH_c estável tem que envolver um decréscimo tanto de R_{ab} quanto de R_{bc} .

A reação de recombinação $A + B + M \rightarrow AB + M$ (onde A e B são átomos) pode seguir ao longo de uma ampla variedade de trajetórias, e nenhuma configuração de A , B e M pode ser escolhida como o estado de transição. Desse modo, a TST não se aplica a reações de recombinação atômica. Foram propostas diversas teorias de reações de recombinação atômica trimoleculares, mas nenhuma é totalmente satisfatória [veja Gardiner, p. 141-147; H. O. Pritchard, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 99 (1976)].

Algumas pessoas acreditam que as reações $2NO + X_2 \rightarrow 2NOX$, onde X é Cl ou O, sejam trimoleculares (Seção 16.12). Se supusermos que essas reações sejam reações elementares trimoleculares e a TST se aplicar a elas, um ajuste muito bom aos valores observados de A e à dependência observada que k_r tem da temperatura é obtido com hipóteses plausíveis para as estruturas do estado de transição [veja Laidler (1987), seção 5.2].

22.8 REAÇÕES EM SOLUÇÃO

Devido às fortes interações intermoleculares no estado líquido, a teoria de reações em solução é muito menos desenvolvida que a de reações em fase gasosa. Em geral, atualmente não é possível calcular velocidades de reação em solução a partir de propriedades moleculares. Uma exceção são as reações controladas por difusão; veja a Eq. (22.54).

As reações químicas em solução podem ser divididas em (a) **reações quimicamente controladas**, nas quais a velocidade da reação química entre as moléculas B e C em uma gaiola de solvente é muito menor que a velocidade de difusão de B e C na direção uma da outra através do solvente; (b) **reações controladas por difusão** (Seção 16.15), nas quais a velocidade de difusão é muito menor que a velocidade de reação química na gaiola; (c) **reações mistas controladas**, nas quais as velocidades de difusão e de reação química são da mesma ordem de grandeza.

TST para Reações em Solução Quimicamente Controladas

Para a reação elementar quimicamente controlada $B + C + \dots \rightarrow \{X_f^\ddagger\} \rightarrow D + E + \dots$, a teoria de estado de transição dá r como a velocidade por unidade de volume na qual as supermoléculas cruzam a superfície divisória crítica. Do parágrafo que precede a Eq. (22.16),

$$r = [X_f^\ddagger] \langle v_{cr} \rangle / \delta \quad (22.37)$$

onde $[X_f^\ddagger]$ é a concentração de complexos ativados (definidos como existentes para uma distância δ no lado dos produtos da superfície divisória). Se o sistema é ideal ou não ideal, é a concentração $[X_f^\ddagger]$ que consta da expressão para r . Isto porque r é sempre definido em termos de uma variação de concentração: $r \equiv \nu_B^{-1} d[B]/dt$ [Eq. (16.4)].

Para obter $[X_f^\ddagger]$, modificamos a Eq. (22.10) de modo a considerar a não idealidade. A Eq. (22.10) expressa um equilíbrio aparente entre reagentes e complexos ativados que se movem à frente para uma reação entre gases ideais. Para considerar a não idealidade, substituímos as concentrações na constante de equilíbrio aparente $[X_f^\ddagger]/[B][C] \dots$ por atividades, obtendo [veja as Eqs. (11.6) e (10.32)]

$$K_f^\circ = \frac{a_\ddagger}{a_B a_C \dots} = \frac{\gamma_\ddagger}{\gamma_B \gamma_C \dots} \frac{[X_f^\ddagger]/c^\circ}{([B]/c^\circ)([C]/c^\circ) \dots} \quad (22.38)$$

onde $c^\circ \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$. (Os c° estão presentes porque as atividades e os coeficientes de atividade são adimensionais.) Todas as atividades e coeficientes de atividade da presente seção estão na escala de concentração molar (Seção 10.4); assim, um subscrito c nos a e γ deve ficar subentendido.

O uso de (22.38) para $[X_f^\ddagger]$ e (22.18) para $\langle v_{cr} \rangle$ em (22.37) dá

$$r = \frac{\gamma_B \gamma_C \cdots}{\gamma_\ddagger} \left(\frac{2kT}{\pi m_{cr}} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} K_f^\circ (c^\circ)^{1-n} [B][C] \cdots \quad (22.39)$$

onde n é a molecularidade da reação. Para um sistema não ideal, definimos $K^{\circ\ddagger}$ em analogia com (22.25) como

$$K^{\circ\ddagger} \equiv K_f^\circ \left(\frac{2}{\pi m_{cr} kT} \right)^{1/2} \frac{h}{\delta} \quad (22.40)$$

A constante de velocidade é $k_r = r/[B][C] \cdots$, e (22.39) e (22.40) dão

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_B \gamma_C \cdots}{\gamma_\ddagger} (c^\circ)^{1-n} K^{\circ\ddagger} \quad (22.41)$$

que difere da expressão de gás ideal (22.26) pela presença dos coeficientes de atividade em escala de concentração. O $(c^\circ)^{1-n}$ está presente em (22.41) [e ausente de (22.45), vista a seguir], porque $K^{\circ\ddagger}$ é adimensional, ao passo que K_c° em (22.26) tem dimensões de concentração $^{1-n}$.

Devido às fortes interações intermoleculares na solução, não podemos expressar K_f° ou $K^{\circ\ddagger}$ em termos de funções de partição individuais z_B , z_C etc. Não temos uma equação como a (22.19), e o cálculo de k_r a partir de propriedades moleculares não é prático para reações em solução.

A Eq. (22.41) também pode ser aplicada a reações entre gases não ideais, em cujo caso os coeficientes de atividade são substituídos por coeficientes de fugacidade.

A constante de equilíbrio aparente K_f° e a constante correlata $K^{\circ\ddagger}$ são funções de temperatura, pressão e solvente (uma vez que os estados-padrão na escala de concentração das espécies B, C, ... e $X_f^\ddagger$ dependem desses fatores), mas são independentes das concentrações dos solutos. Em diluição infinita, os γ tornam-se todos 1, e (22.41) se transforma em $k_r^\infty = (kT/h) (c^\circ)^{1-n} K^{\circ\ddagger}$, onde k_r^∞ é a constante de velocidade no limite da diluição infinita. Para T , P e solvente constantes, a equação da TST (22.41) pode ser, dessa forma, escrita como

$$k_r = (\gamma_B \gamma_C \cdots / \gamma_\ddagger) k_r^\infty \quad (22.42)$$

A comparação com a Eq. (16.80) mostra que Y na (16.80) é igual a $1/\gamma_\ddagger$, onde $\gamma_\ddagger$ é o coeficiente de atividade do complexo ativado. A Eq. (22.42) (que é a **equação de Brønsted-Bjerrum**) prediz que a constante de velocidade deve variar com as concentrações do reagente, pois os γ mudam com uma variação da composição da solução. A pouca exatidão da maioria dos dados cinéticos faz com que não valha a pena se preocupar com esse efeito, exceto para reações iônicas. As soluções iônicas são altamente não ideais, mesmo a baixas concentrações.

Considere a reação iônica *elementar* bimolecular $B^{z_B} + C^{z_C} \rightarrow \{X_f^\ddagger(z_B+z_C)\} \rightarrow \text{produtos}$. O log de (22.42) se escreve como

$$\log_{10} k_r = \log_{10} k_r^\infty + \log_{10} \gamma_B + \log_{10} \gamma_C - \log_{10} \gamma_\ddagger \quad (22.43)$$

Para intensidades iônicas até $0,1 \text{ mol/dm}^3$, a equação de Davies (10.68) dá, para soluções aquosas a 25°C e 1 atm ,

$$\log_{10} \gamma_B = -0,51 z_B^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,30I \right), \quad I \equiv \frac{I_c}{c^\circ}$$

onde $I_c \equiv \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$ substitui I_m , uma vez que estamos utilizando coeficientes de atividade na escala de concentração. O emprego da equação de Davies para γ_B , γ_C e $\gamma_\ddagger$ em (22.43) dá [uma vez que o fator de carga em $\log_{10} \gamma_B + \log_{10} \gamma_C - \log_{10} \gamma_\ddagger$ é $z_B^2 + z_C^2 - (z_B + z_C)^2 = -2z_B z_C$]

$$\log_{10} k_r = \log_{10} k_r^\infty + 1,02 z_B z_C \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,30I \right) \text{ solução aquosa diluída, } 25^\circ\text{C} \quad (22.44)$$

Uma representação gráfica de $\log_{10} k_r$ em função de $I^{1/2}/(1 + I^{1/2}) - 0,30I$ deve ser linear, com a inclinação $1,02z_B z_C$, para forças iônicas de até $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Isto tem sido comprovado para muitas reações iônicas em solução. No cálculo de I , a formação de pares de íons e íons complexos deve ser levada em consideração.

O efeito salino cinético primário (22.44) é grande, mesmo em modestos valores de força iônica. Por exemplo, para $z_B z_C = +2$, os valores de k_r/k_r^∞ em $I = 10^{-3}$, 10^{-2} e 10^{-1} são 1,15, 1,51 e 2,7, respectivamente. Para $z_B z_C = -2$, os valores correspondentes são 0,66 e 0,37. Para $z_B z_C = 4$, encontra-se $k_r/k_r^\infty = 7,2$ em $I = 0,1$.

Se os produtos têm cargas diferentes dos reagentes, a força iônica pode variar de maneira marcante durante uma reação, e k_r variará à medida que a reação evolui. Para evitar isto, frequentemente é adicionada uma grande quantidade de um sal inerte às misturas de reação iônica para manter I essencialmente constante durante cada medida. Para uma reação de mecanismo desconhecido, pode-se determinar $z_B z_C$ para a etapa determinante da velocidade pela investigação da dependência que k_r em relação a I (Probl. 22.20).

Por analogia com (22.28), definimos $\Delta G^{\ddagger}$ para uma reação em solução por

$$\Delta G^{\ddagger} \equiv -RT \ln K^{\ddagger} \quad (22.45)$$

onde $K^{\ddagger}$ é definido por (22.40). A Eq. (22.41) transforma-se então em

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_B \gamma_C \cdots}{\gamma_{\ddagger}} (c^\circ)^{1-n} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} \quad (22.46)$$

Para reações não iônicas em soluções diluídas, os γ são razoavelmente próximos de 1 e (dada a inexatidão da maioria dos dados cinéticos) podem ser ignorados:

$$k_r \approx kTh^{-1} (c^\circ)^{1-n} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} = kTh^{-1} (c^\circ)^{1-n} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} \quad (22.47)$$

onde utilizamos $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T \Delta S^{\ddagger}$. Os químicos orgânicos são particularmente afeiçoados a (22.47), uma vez que ela pode ser considerada para racionalizar as variações que se observam nas constantes de velocidade em uma série de reações em termos de variações de entropias e entalpias de ativação no estado-padrão. A solvatação dos reagentes e do complexo ativado têm que ser levados em conta na discussão de $\Delta S^{\ddagger}$ e $\Delta H^{\ddagger}$. Por exemplo, a reação elementar $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$ em etanol aquoso tem $\Delta S^{\ddagger}$ negativo, mesmo que uma ligação seja parcialmente quebrada na formação do estado de transição. O estado de transição altamente polar $(\text{CH}_3)_3\delta^+ \cdots \text{Cl}\delta^-$ produz um alto grau de ordenamento no solvente da vizinhança.

As Eqs. (16.68) e (22.41) com os γ omitidos dão $E_a \equiv RT^2 d \ln k_r/dT \approx RT^2(1/T + d \ln K^{\ddagger}/dT)$. Por analogia com as equações que seguem a Eq. (16.71), temos $d \ln K^{\ddagger}/dT \approx \Delta H^{\ddagger}/RT^2 \approx \Delta U^{\ddagger}/RT^2$. Portanto,

$$E_a \approx \Delta H^{\ddagger} + RT \quad \text{reação não iônica em solução diluída} \quad (22.48)$$

que difere de (22.34) para gases. A Eq. (16.69) dá $A \equiv k_r e^{E_a/RT}$ e o emprego de (22.48) e (22.47) dá

$$A \approx kTh^{-1} e (c^\circ)^{1-n} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \quad \text{reação não iônica em solução diluída} \quad (22.49)$$

As Eq. (22.48) e (22.49) possibilitam o cálculo da entalpia e entropia de ativação $\Delta H^{\ddagger}$ e $\Delta S^{\ddagger}$ (e, portanto, $\Delta G^{\ddagger}$) a partir de valores experimentais de A e E_a .

Devido à presença do solvente, a TST pode não ser válida para certas condições em solução; veja *Steinfeld, Francisco e Hase*, seção 12.2; G. R. Fleming e P. G. Wolynes, *Physics Today*, maio de 1990, p. 36.

Reações Controladas por Difusão e de Controle Misto

A equação da TST (22.41) não se aplica a reações controladas por difusão e de controle misto, pois a velocidade delas é regida, pelo menos em parte, pela velocidade com que os reagentes podem se difundir através do solvente para encontrar outra molécula de reagente. Seja a reação elementar $B + C \rightarrow \text{produtos}$.

No início da reação, as espécies B e C estão distribuídas aleatoriamente na solução. Logo depois de a reação começar, muitos pares de moléculas de B e C que inicialmente

se encontravam próximos um do outro terão se encontrado e reagido. As moléculas de B que permanecem provavelmente serão moléculas de B para as quais não havia quaisquer moléculas de C na vizinhança imediata. Se a difusão não é rápida o bastante para restaurar uma distribuição aleatória, a região em torno de uma dada molécula de B será escassa em moléculas de C (e vice-versa). Seja R a distância a partir de uma dada molécula de B. À medida que R aumenta, a concentração média de moléculas de C aumentará, chegando ao seu valor do seio da solução em algum valor alto de R , ao qual chamaremos de infinito. Existe um gradiente de concentração de C na região em torno de uma dada molécula de B. Vamos supor que, rapidamente após a reação começar, seja atingido um estado estacionário no qual a velocidade de difusão de C na direção de B é igual à velocidade de reação de C com B.

A primeira lei da difusão de Fick, Eq. (15.30), dá a velocidade de difusão das moléculas de B através do solvente A. Para determinar a velocidade com que as moléculas de B e C se difundem uma na direção da outra, temos que considerar um coeficiente de difusão que é o somatório dos coeficientes de difusão de B e C no solvente A. Vamos supor que a solução seja diluída; então, podem ser empregados os coeficientes de difusão a diluição infinita. Dessa forma,

$$\frac{dn'_C}{dt} = (D_B^\infty + D_C^\infty) \mathcal{A} \frac{d[C]}{dR} \quad (22.50)$$

onde dn'_C é o número líquido de mols de C que, no tempo dt , cruzam uma superfície esférica de área $\mathcal{A} = 4\pi R^2$ em torno de uma dada molécula de B e D_B^∞ e D_C^∞ são os coeficientes de difusão a diluição infinita de B e C no solvente A. O primo evita confusão da grandeza em (22.50), que se refere à difusão de C na direção de uma molécula particular de B com a velocidade total de desaparecimento de C na solução. Temos $d[C]/dR > 0$ e consideramos dn'_C/dt como positivo; portanto, é empregado um sinal de mais em (22.50).

Suponhamos que B e C sejam moléculas esféricas com raios r_B e r_C . Para um estado estacionário, dn'_C/dt é uma constante. A integração de (22.50) entre os limites $R = r_B + r_C$ (moléculas B e C em contato) e $R = \infty$ (o seio da solução) dá

$$\begin{aligned} [C]_{R=\infty} - [C]_{R=r_B+r_C} &= \frac{dn'_C}{dt} \frac{1}{D_B^\infty + D_C^\infty} \int_{r_B+r_C}^{\infty} \frac{1}{4\pi R^2} dR \\ [C]_{R=r_B+r_C} &= [C] - \frac{dn'_C}{dt} \frac{1}{(D_B^\infty + D_C^\infty)4\pi(r_B + r_C)} \end{aligned} \quad (22.51)$$

onde $[C] = [C]_{R=\infty}$ é a concentração de C no seio da solução.

Seja r a velocidade observada de reação (por unidade de volume):

$$r = k[B][C] \quad (22.52)$$

onde a constante de velocidade observada k combina os efeitos da velocidade de difusão e da velocidade da reação química, e as concentrações são as da solução. A condição de estado estacionário é que a velocidade com que C se difunde na direção de uma dada molécula de B seja igual à velocidade de reação entre C e aquela molécula de B. A multiplicação de r pelo volume V da solução dá a velocidade de reação total na solução. A velocidade em uma molécula de B em particular é, então, rV/N_B , onde N_B é o número de moléculas de B na solução. A condição de estado estacionário, então, dá $dn'_C/dt = rV/N_B = rV/N_A n_B = r/N_A [B] = k[C]/N_A$, onde foi utilizada a (22.52) e N_A é a constante de Avogadro. Substituindo esta expressão para dn'_C/dt em (22.51), obtemos

$$[C]_{R=r_B+r_C} = [C] \left(1 - \frac{k}{4\pi N_A (D_B^\infty + D_C^\infty) (r_B + r_C)} \right) = [C] \left(1 - \frac{k}{k_{\text{dif}}} \right) \quad (22.53)$$

$$k_{\text{dif}} \equiv 4\pi N_A (D_B^\infty + D_C^\infty) (r_B + r_C) \quad (22.54)$$

O significado da grandeza definida por k_{dif} será vista em seguida.

Seja $k_{\text{química}}$ a constante de velocidade para a reação química de pares de B e C em uma gaiola de solvente (Fig. 16.19). A hipótese do estado estacionário possibilita que expressemos r na forma de

$$r = k_{\text{química}}[B][C]_{R=r_B+r_C} \quad (22.55)$$

Igualando (22.55) e (22.52), obtemos $k = k_{\text{química}} [C]_{R=r_B+r_C} / [C]$. O emprego de (22.53) dá $k = k_{\text{química}} (1 - k/k_{\text{dif}})$. Resolvendo para k , temos, como resultado final,

$$k = \frac{k_{\text{dif}} k_{\text{química}}}{k_{\text{dif}} + k_{\text{química}}} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{dif}}} + \frac{1}{k_{\text{química}}} \quad (22.56)$$

Para o limite $k_{\text{química}} \rightarrow \infty$, a reação é controlada por difusão e (22.56) se transforma em $1/k = 1/k_{\text{dif}}$ ou $k = k_{\text{dif}}$. Dessa maneira, k_{dif} em (22.54) é a constante de velocidade para a reação controlada por difusão. A Eq. (22.54) foi dada anteriormente como Eq. (16.111).

Para o limite $k_{\text{dif}} \rightarrow \infty$ (ou, mais precisamente, $k_{\text{dif}} \gg k_{\text{química}}$), a Eq. (22.56) se torna $k = k_{\text{química}}$. A reação é quimicamente controlada. A constante de velocidade $k_{\text{química}}$ é dada pela equação da TST (22.41).

Quando k_{dif} e $k_{\text{química}}$ são da mesma ordem de grandeza, a cinética é mista e k é dada por (22.56). A Fig. 22.22 é uma representação gráfica de k em (22.56) em função de $k_{\text{química}}$ para $k_{\text{dif}} = 0,7 \times 10^{10}$ L/mol-s, o valor típico de k_{dif} na água a 25°C (Seção 16.15). Para $k_{\text{química}} > 10^{11,5}$ L/mol-s, temos $k \approx k_{\text{dif}}$, enquanto, para $k_{\text{química}} < 10^{8,5}$ L/mol-s, temos $k \approx k_{\text{química}}$.

Para reações iônicas rápidas, a velocidade com que C e B se difundem uma na direção da outra é afetada pela atração ou repulsão coulombiana. Uma extensão da dedução anterior (veja *Weston e Schwarz*, seções 6.2 e 6.3) dá a Eq. (16.113).

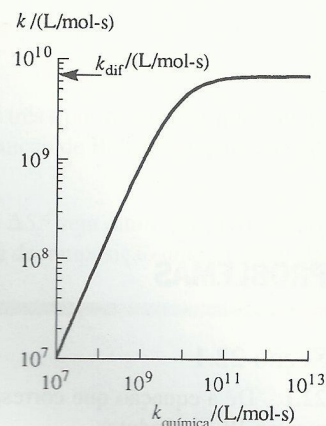


Figura 22.22

Representação gráfica de k na Eq. (22.56) em função de $k_{\text{química}}$ para $k_{\text{dif}} = 0,7 \times 10^{10}$ L/mol-s.

22.9 RESUMO

A teoria da colisão de esferas rígidas das velocidades de reação iguala a velocidade de reação à velocidade das colisões entre moléculas, consideradas esferas rígidas, em que a energia translacional relativa à linha de centros excede um valor crítico. A teoria falha.

A superfície de energia potencial para uma reação química elementar é uma representação gráfica da energia potencial V da supermolécula formada pelas moléculas reagentes. As variáveis são as coordenadas nucleares da supermolécula (exceto as coordenadas translacionais e rotacionais). O caminho de energia mínima que liga os reagentes a produtos na superfície de energia potencial para uma reação bimolecular geralmente passa por um máximo (que é o ponto de sela na superfície), e esse máximo é o estado de transição.

A dinâmica de reação molecular estuda os movimentos (trajetórias) das espécies reagentes na superfície de energia potencial. A promediação adequada das probabilidades de reação para um conjunto representativo de trajetórias permite que a constante de velocidade seja calculada a partir da superfície de energia potencial. Tais cálculos são extremamente difíceis. Os experimentos de feixe molecular produzem informações detalhadas a respeito de probabilidades de reação e de distribuição de energia dos produtos.

A teoria de complexo ativado ou do estado de transição (siglas em inglês ACT ou TST) supõe que todas as supermoléculas que cruzam a superfície divisória localizada no ponto de sela se tornam produtos, que a distribuição de energia de Boltzmann se mantém válida para o complexo ativado e os reagentes, e que o movimento ao longo da coordenada de reação pode ser tratado de forma clássica. A TST leva a uma expressão [Eq. (22.19)] para uma constante de velocidade em fase gasosa em termos das funções de partição molecular do complexo ativado e dos reagentes e a da grandeza $\Delta \epsilon_0^\ddagger$, que é a diferença entre a energia do estado vibracional fundamental do estado de transição e a dos reagentes (Fig. 22.19). A TST explica os efeitos isotópicos cinéticos e efeitos salinos cinéticos (a dependência que as constantes de velocidade têm em relação à força iônica).

Foi deduzida a Eq. (22.54) que relaciona a constante de velocidade de uma reação controlada por difusão com os coeficientes de difusão e raios dos reagentes.

Os tipos importantes de cálculos abordados no presente capítulo incluem:

- O cálculo do fator pré-exponencial usando a teoria da colisão de esferas rígidas.
- O cálculo da constante de velocidade de uma reação empregando a teoria do estado de transição.
- O cálculo de $\Delta S_c^{\ddagger}$, $\Delta H_c^{\ddagger}$ e $\Delta G_c^{\ddagger}$ a partir de A e E_a para reações em fase gasosa e reações em solução.
- O cálculo do efeito da força iônica na constante de velocidade de uma reação iônica.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Levine e Bernstein; Moore e Pearson, caps. 4, 5 e 7; Knox, cap. 12; Denbigh, seções 15.7 a 15.9; McClelland, cap. 12; Holbrook, Pilling e Robertson; Barnasconi, parte I, p. 1-96; Gardiner, cap. 4; Weston e Schwarz, caps. 3-6; Bamford e Tipper, vols. 2 e 25; Laidler (1969); Laidler (1987), caps. 4, 11 e 12; Steinfeld, Francisco e Hase, caps. 6-12.

PROBLEMAS

Seção 22.1

22.1 Dê a equação que corresponde à (22.6) para a reação elementar $2B \rightarrow \text{produtos}$.

22.2 (a) Utilize a teoria da colisão de esferas rígidas para calcular o fator A para a reação elementar $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Os valores razoáveis dos raios moleculares (calculados a partir de estruturas moleculares conhecidas) são $1,4 \text{ \AA}$ para o NO e $2,0 \text{ \AA}$ para o O_3 . Considere $T = 500 \text{ K}$. (b) O A experimental para essa reação é $8 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcule o fator estérico.

Seção 22.3

22.3 Para os experimentos de FTS do ICN, $\lambda_2^* = 388,5 \text{ nm}$. Qual dos valores de λ_2^* , 390 nm ou 391 nm , produz um máximo de intensidade na LIF a um tempo anterior t_{prova} ?

Seção 22.4

22.4 Comprove (22.18) para $\langle v_{\text{cr}} \rangle$.

22.5 Converta $9,61 \text{ kcal/mol}$ em joules por molécula.

22.6 (a) Localize os eixos principais do estado de transição linear do DH_2 e expresse seu momento de inércia I_b em termos de massas e distâncias de ligação. (Sugestão: Aplique a fórmula de centro de massa na Seção 17.13.) (b) Comprove o valor da razão entre as funções de partição rotacionais dado no Exemplo 22.2 da Seção 22.4.

22.7 (a) Comprove os valores numéricos e as funções de partição translacionais no Exemplo 22.2. (b) Comprove o valor numérico de k_r nesse exemplo.

22.8 Empregue a TST e dados do Exemplo 22.2 para calcular k_r para $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$ a 600 K . (O valor experimental é $7,5 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.) A partir desse cálculo e do exemplo, o tunelamento é mais ou menos importante em T maior? Admita que a discrepância entre teoria e experimento seja devida principalmente ao tunelamento.

22.9 Utilize a TST e dados do Exemplo 22.2 para calcular k_r para $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$ a 600 K . O complexo ativado HD_2 tem números de onda vibracional 1765 cm^{-1} (estiramento simétrico) e 671 cm^{-1} (deformação angular degenerada). Comece calculando o número de onda vibracional do D_2 a partir daquele do H_2 . (O k_r experimental é $1,9 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.)

22.10 Mostre que, no limite em T alta, z_{vib} em (21.110) é proporcional a $T^{f_{\text{vib}}}$, onde f_{vib} é o número de modos vibracionais.

22.11 Determine a faixa típica de valores para m em (22.21).

22.12 Use a equação da TST (22.22) e dados do Exemplo 22.2 para calcular E_a para $\text{D} + \text{H}_2$ a 300 K . Suponha que T seja baixa o suficiente para a função de partição vibracional ser ignorada.

22.13 Empregue a TST para deduzir a equação de efusão (14.58). Tome a superfície divisória crítica como coincidente com o orifício e empregue (22.16).

22.14 Considere os dados da Seção 20.9 para calcular o fator pelo qual k_r a 300 K é diminuído pela substituição H por D em uma ligação CH quebrada na etapa determinante da velocidade. Ignore o tunelamento. Esse efeito isotópico aumenta ou diminui à medida que T aumenta?

22.15 De que fator k_r a 300 K é diminuído pela substituição do H pelo trítio (^3H) em uma ligação C-H quebrada na etapa determinante da velocidade? Ignore o tunelamento.

22.16 Para a reação de substituição aromática eletrofílica $\text{ArH} + \text{X}^+ \rightarrow \text{ArX} + \text{H}^+$ (onde X^+ é um eletrófilo como o NO_2^+), a substituição de H por D causa apenas uma pequena variação de k_r . Essa observação exclui qual das seguintes etapas como a etapa determinante da velocidade? (a) $\text{ArH} + \text{X}^+ \rightarrow \text{ArX} + \text{H}^+$; (b) $\text{ArH} + \text{X}^+ \rightarrow \text{ArHX}^+$; (c) $\text{ArHX}^+ \rightarrow \text{ArX} + \text{H}^+$.

Seção 22.5

22.17 (a) Para a reação elementar em fase gasosa $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, observa-se que $E_a = 2,5 \text{ kcal/mol}$ e $A = 6 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a faixa de temperatura de 220 a 320 K . Calcule $\Delta G_c^{\ddagger}$, $\Delta H_c^{\ddagger}$ e $\Delta S_c^{\ddagger}$ para o ponto mediano dessa faixa de temperatura. (b) O mesmo que (a) para a reação elementar em fase gasosa $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$; neste caso, $E_a = 51 \text{ kcal/mol}$ e $A = 3,5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a faixa de 2400 a 3000 K .

Seção 22.8

22.18 (a) Para uma reação iônica elementar entre um íon $+2$ e um íon -3 , calcule k_r/k_r^∞ em água a 25°C para $I = 10^{-3}$, 10^{-2} e 10^{-1} . (b) Faça o mesmo para a reação entre um íon -2 e um íon -3 .

22.19 (a) Para cada uma das reações elementares a seguir em soluções aquosas com força iônica I muito baixa, indique se a constante de velocidade k_r aumenta, diminui ou permanece quase constante à medida que I aumenta: (i) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$; (ii) $\text{ClCH}_2\text{COO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCH}_2\text{COO}^- + \text{Cl}^-$; (iii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{NO}_2^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+} + \text{Br}^-$. (b) A Eq. (22.44) prevê que k_r passa por um máximo (ou mínimo) à medida que I aumenta?

22.20 A medição da constante de velocidade da reação $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ como função de $I = I/c^\circ$ a 25°C em água produz os seguintes dados (onde $k^\circ \equiv 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$):

$10^3 I$	2,45	3,65	6,45	8,45	12,45
k/k°	0,105	0,112	0,118	0,126	0,140

Use um gráfico para determinar $z_B z_C$ para a etapa determinante da velocidade.

22.21 Para a reação elementar $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Br}^-$ em acetona, observa-se que $A = 2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $E_a =$

15,7 kcal/mol. Calcule $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ e $\Delta G^\ddagger$ para essa reação a 300 K.

22.22 (a) Combine (22.53) e (22.56) para expressar a concentração de C na vizinhança imediata de B como uma função da concentração de C e de k_{dif} e $k_{\text{química}}$; em seguida, determine os valores-limite dessa concentração para reações quimicamente controladas e controladas por difusão. (b) Calcule a razão entre essas duas concentrações de C para $k_{\text{química}}/k_{\text{dif}} = 10, 1$ e $0,1$.

Generalidades

22.23 Dê o nome de pelo menos três tipos de reações que envolvem afastamentos da lei da distribuição de Boltzmann para os reagentes.

22.24 Indique se é esperado que $\Delta S_c^\ddagger$ seja muito positivo, muito negativo ou próximo de zero para a decomposição unimolecular de (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (Fig. 22.20b); (b) C_2H_6 .

APÊNDICE

Propriedades Termodinâmicas no Estado-Padrão a 25°C e 1 Bar^a

Substância	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^\circ$ kJ mol ⁻¹	$S_{m,298}^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$C_{P,m,298}^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
Ag ⁺ (aq)	105,56	77,09	72,8	
Br(g)	111,884	82,396	175,022	20,786
Br ⁻ (aq)	-121,55	-103,97	82,4	-141,8
Br ₂ (l)	0	0	152,231	75,689
Br ₂ (g)	30,907	3,110	245,463	36,02
C(grafita)	0	0	5,740	8,527
C(diamante)	1,897	2,900	2,377	6,115
C(g)	716,682	671,257	158,096	20,838
CF ₄ (g)	-925	-879	261,61	61,09
CH ₄ (g)	-74,81	-50,72	186,264	35,309
CO(g)	-110,525	-137,168	197,674	29,116
CO ₂ (g)	-393,509	-394,359	213,74	37,11
CO ₃ ²⁻ (aq)	-677,14	-527,81	-56,9	
COF ₂ (g)	-634,7	-619,2	258,60	46,82
C ₂ H ₂ (g)	226,73	209,20	200,94	43,93
C ₂ H ₄ (g)	52,26	68,15	219,56	43,56
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	-32,82	229,60	52,63
C ₂ H ₅ OH(l)	-277,69	-174,78	160,7	111,46
(CH ₃) ₂ O(g)	-184,05	-112,59	266,38	64,39
C ₃ H ₈ (g)	-103,85	-23,37	270,02	73,51
C ₆ H ₆ (g)	82,93	129,7	269,31	81,67
Ciclo-hexeno(g) (C ₆ H ₁₀)	-5,36	107,0	310,86	105,02
α-D-Glicose(c) (C ₆ H ₁₂ O ₆)	-1274,4	-910,1	212,1	218,8
Sacarose(c) (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	-2221,7	-1543,8	360,2	425,5
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH(c)	-890,8	-314,5	455,2	460,7
CaCO ₃ (calcita)	-1206,92	-1128,79	92,9	81,88
CaCO ₃ (aragonita)	-1207,13	-1127,75	88,7	81,25
CaO(c)	-635,09	-604,03	39,75	42,80
Cl(g)	121,679	105,680	165,198	21,840
Cl ⁻ (aq)	-167,159	-131,228	56,5	-136,4
Cl ₂ (g)	0	0	223,066	33,907
Cu(c)	0	0	33,150	24,435
Cu ²⁺ (aq)	64,77	65,49	-99,6	
F ₂ (g)	0	0	202,78	31,30
Fe(c)	0	0	27,28	25,10
Fe ³⁺ (aq)	-48,5	-4,7	-315,9	
H(g)	217,965	203,247	114,713	20,784
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ (g)	0	0	130,684	28,824
HD(g)	0,318	-1,464	143,801	29,196
D ₂ (g)	0	0	144,960	29,196
HBr(g)	-36,40	-53,45	198,695	29,142
HCl(g)	-92,307	-95,299	186,908	29,12
HF(g)	-271,1	-273,2	173,779	29,133

Substância	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^\circ$ kJ mol ⁻¹	$S_{m,298}^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$C_{p,m,298}^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
HN ₃ (g)	294,1	328,1	238,97	43,68
H ₂ O(l)	-285,830	-237,129	69,91	75,291
H ₂ O(g)	-241,818	-228,572	188,825	33,577
H ₂ O ₂ (l)	-187,78	-120,35	109,6	89,1
H ₂ S(g)	-20,63	-33,56	205,79	34,23
K ⁺ (aq)	-252,38	-283,27	102,5	21,8
KCl(c)	-436,747	-409,14	82,59	51,30
Mg(c)	0	0	32,68	24,89
Mg(g)	147,70	113,10	148,650	20,786
MgO(c)	-601,70	-569,44	26,94	37,15
N(g)	472,704	455,563	153,298	20,786
N ₂ (g)	0	0	191,61	29,125
NH ₃ (g)	-46,11	-16,45	192,45	35,06
NH ₂ CH ₂ COOH(c)	-528,10	-368,44	103,51	99,20
NO(g)	90,25	86,55	210,761	29,844
NO ₂ (g)	33,18	51,31	240,06	37,20
NO ₃ ⁻ (aq)	-207,36	-111,25	146,4	-86,6
N ₂ O ₄ (g)	9,16	97,89	304,29	77,28
Na(g)	107,32	76,761	153,712	20,786
Na ⁺ (aq)	-240,12	-261,905	59,0	46,4
NaCl(c)	-411,153	-384,138	72,13	50,50
O(g)	249,170	231,731	161,055	21,912
O ₂ (g)	0	0	205,138	29,355
OH ⁻ (aq)	-229,994	-157,244	-10,75	-148,5
PCl ₃ (g)	-287,0	-267,8	311,78	71,84
PCl ₅ (g)	-374,9	-305,0	364,58	112,80
SO ₂ (g)	-296,830	-300,194	248,22	39,87
Si(g)	455,6	411,3	167,97	22,251
SiC(β, cúbica)	-65,3	-62,8	16,61	26,86
SiO ₂ (quartzo)	-910,94	-856,64	41,84	44,43
Sn(cinza)	-2,09	0,13	44,14	25,77
Sn(branco)	0	0	51,55	26,99
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909,27	-744,53	20,1	-293

^aDados obtidos principalmente pela conversão dos valores em D. D. Wagman *et al.*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, *Natl. Bur. Stand. Tech. Notes* 270-3, 270-4, 270-5, 270-6, 270-7, e 270-8, Washington, 1968-1981. Para os solutos é usado o estado-padrão na escala de molalidade.

Respostas dos Problemas Seleccionados

16.1 (a) F; (b) F; (c) V; (d) F; (e) V; (f) F; (g) V; (h) F. **16.2** (a) s^{-1} ; (b) $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.4** $-0,002 \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.5** (a) $7,1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, $8,5 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$; (b) $-1,4 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$; (c) $1,0 \times 10^{18}$; (d) $3,46 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, $14 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, $17 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$. **16.13** (a) $-k_1[B]$; (b) $-k_1[B]$, $k_1[B] - k_2[E]$, $k_2[E]$. **16.14** (a) F; (b) F; (c) V. **16.15** (a) $0,00066 \text{s}^{-1}$, $0,00133 \text{s}^{-1}$; (b) 905 s, 1731 s. **16.16** (a) $2,00 \times 10^4 \text{s}$; (b) $5,0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$. **16.18** (a) 0,030 mol de NO_2 etc.; (b) $1,44 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.24** $n < 1$. **16.26** (a) 6,75; (b) 3. **16.29** (a) 3/2; (b) $0,008 \text{ dm}^{3/2} \text{mol}^{-1/2} \text{s}^{-1}$. **16.31** $0,00161 \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.32** (b) $0,0071 \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.33** (b) $0,33 \text{ dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$. **16.34** $0,036 \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$. **16.36** $0,0188 \text{L}^3 \text{mol}^{-3} \text{s}^{-1}$. **16.38** (a) V; (b) V. **16.39** $8,0 \times 10^6 \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.41** (a) V; (b) F. **16.45** (a) 60s^{-1} . **16.60** (a) F; (b) F; (c) F. **16.61** $0,018 \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.62** $7 \times 10^{10} \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, 162kJ/mol . **16.63** $45,5 \text{kcal/mol}$, $1,9 \times 10^{11} \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.65** (b) 77min^{-1} . **16.66** (b) $3,87 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$; (c) $2,36 \times 10^{10} \text{s}$, $8,95 \times 10^5 \text{s}$, 795 s. **16.69** 342kJ/mol . **16.71** (a) 145kJ/mol ; (b) 1,28. **16.73** (a) 1; (b) 83. **16.79** $k_1 = 0,256 \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_{-1}/k_2 = 2250 \text{L/mol}$. **16.86** (a) $1,0 \times 10^{-7} \text{mol/L}$, 3000, $0,0006 \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, $2 \times 10^{-7} \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.90** $1,3 \times 10^{10} \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. **16.91** (b) 19kJ/mol . **16.92** (a) F; (b) V; (c) F; (d) F. **16.93** $7,6 \times 10^4 \text{s}^{-1}$, $8,3 \times 10^{-3} \text{mol/L}$. **16.96** (a) $179 \text{cm}^3/\text{g}$, $0,36 \text{atm}^{-1}$. **16.102** (a) -210kJ/mol . **16.105** 0. **16.108** (a) $1,3_8 \times 10^{15}$; (b) 0,080, 0,67. **16.109** (a) $5,6 \times 10^{11} \text{s}$. **16.110** $3,7 \times 10^{-9} \text{cm}$, $3,7 \times 10^{-8} \text{cm}$. **16.111** (b) 180 s. **16.113** (c) 6×10^{10} . **16.116** (a) V; (b) V; (c) V; (d) V; (e) V; (f) F; (g) V; (h) F; (i) V; (j) V; (k) F; (l) F; (m) F; (n) F.

R16.1 $6,17 \times 10^{-21} \text{J}$, 482 m/s. **R16.2** $t_{1/2} = 0,693/(\lambda_1 + \lambda_2)$. (Veja Probl. 16.19.) **R16.4** A razão é 5,29. **R16.5** $2^{1/2}$. **R16.7** $0,0294 \text{J s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$. **R16.8** $-0,796 \text{V}$. **R16.9** $5,32 \text{\AA}$. **R16.10** $3,47 \text{\AA}$. **R16.12** $0,00019 \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. **R16.13** $4,0 \times 10^{21}$. **R16.16** (b) $r = (k_2 k_1 / k_{-1})[A][B][E]/[C]$. **R16.17** (a) F. (b) F. (c) F. (d) V. (e) V.

17.1 (c) $1,76 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, $1,76 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$; (d) 5900 K. **17.2** (b) $4,0 \times 10^{26} \text{J/s}$; (c) $1,4 \times 10^{17} \text{kg}$. **17.3** (a) $5,3 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$, $1,2_1 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$, $5,7 \times 10^{-5} \text{cm}$, $2,5 \times 10^{-5} \text{cm}$. **17.4** $2,8 \times 10^{-19} \text{J}$. **17.5** $2,97 \times 10^{20}$. **17.7** (a) $6,6 \times 10^{-10} \text{cm}$. **17.9** 7000 km/s. **17.11** (a) F; (b) F; (c) V; (d) V; (e) V; (f) V. **17.12** (a) 2; (b) $13^{1/2}$; (c) 1. **17.17** (a) V; (b) F; (c) V; (d) V. **17.22** $1,4 \times 10^{-5} \text{cm}$. **17.23** (b) 0,0908, 0,2500, 0,3031. **17.24** (a) $3,45 \times 10^{-5}$; (b) $9,05 \times 10^{-5}$. **17.27** 1,2 nm. **17.33** (a) 17; (b) 6. **17.34** (a) V; (b) F; (c) F; (d) F; (e) F; (f) F; (g) V. **17.37** (a) $2^f(x)$. **17.38** (a) Três são lineares, dois não lineares. **17.39** (a) Função; (b) operador. **17.41** (a) Três dessas funções são autofunções de d^2/dx^2 ; (b) -9, -16, 25. **17.45** (a) Ni, frequência; (b) v_ℓ , número quântico. **17.48** (a) 0. **17.51** (a) 0; (b) $(2\alpha)^{-1}$. **17.53** (a) 10,2 N/m; (b) $5,1 \times 10^{30}$. **17.56** (a) $1,14 \times 10^{-23} \text{g}$; (b) $1,45 \times 10^{-46} \text{kg m}^2$; (d) $1,16 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$, $2,32 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$. **17.59** (a) 22%. **17.61** (a) V; (b) F; (c) V; (d) F; (e) V. **17.72** (a) V; (b) V; (c) V; (d) V; (e) F; (f) V; (g) F; (h) F; (i) F. **17.73** Uma boa pesquisa na internet permitirá que você encontre a maioria das respostas. Veja também A. Pais, *Subtle Is the*

Lord, Oxford, 1982; A. Pais, *Neil's Bohr's Times*, Oxford, 1993; W. Moore, *Schrödinger*, Cambridge, 1989.

18.1 (a) F; (b) V; (c) V. **18.4** (a) $7,7 \times 10^{-19} \text{J}$, 4,8 eV. **18.5** 1×10^{-12} . **18.6** (a) V; (b) V; (c) F; (d) V; (e) F; (f) F; (g) V; (h) F; (i) F. **18.8** (a) V; (b) V; (c) F. **18.11** (a) 54,4 V; (b) 122,4 V. **18.12** 656,4 nm. **18.13** 0,5295 Å. **18.14** 6,8 V. **18.23** (b) $5a/Z$. **18.25** 0,981. **18.27** (a) V; (b) V; (c) V. **18.28** 45° , 90° , 135° . **18.30** (a) 0; (b) $h/2\pi$. **18.33** $54,7^\circ$, $125,3^\circ$. **18.36** (a) F; (b) F; (c) F; (d) V. **18.41** 3, 3/2. **18.46** (a) 3, 2, 1; 1, 0. **18.52** 4406 V. **18.57** (a) V; (b) V. **18.66** (a) $9,0 \times 10^{-9}$; (b) $1,4 \times 10^{-9}$; (c) $5,7 \times 10^{-17}$. **18.72** (a) F; (b) F; (c) F; (d) F; (e) F; (f) F; (g) F; (h) V; (i) F.

19.1 (a) 1,07 Å, 1,43 Å, 0,96 Å; (b) 1,07 Å, 1,15 Å. **19.3** (a) Angular com ângulo um pouco menor que $109,5^\circ$; (b) linear; (c) angular com ângulo um pouco menor que 120° . **19.6** (a) Bipiramidal triangular; (b) pirâmide de base quadrada; (c) octaédrica. **19.7** (a) Angular com ângulo próximo de 120° ; (b) triangular plana; (c) triangular plana; (d) angular com ângulo próximo de 120° . **19.11** (a) -320kJ/mol , $-311,4 \text{kJ/mol}$. **19.12** 1,4, 5 D, 1,2 D. **19.13** (a) 1,9 D; (b) 1,9 D. **19.14** 4,3 D. **19.15** (a) 0,5; (b) 1,1; (c) 0,6. **19.20** -1. **19.22** (a) V; (b) F; (c) F; (d) V; (e) V. **19.24** (a) 5,70 eV; (b) 10,4 D. **19.26** (a) V; (b) F; (c) V; (d) V. **19.27** (a) Par; (b) nenhuma; (c) ímpar. **19.28** (a) $8,7 \times 10^{-7}$. **19.31** (a) 1/2; (b) 1; (c) 0; (d) 2. **19.40** (a) 241 kJ/mol. **19.43** (a) V; (b) V; (c) F. **19.44** (a) Sim; (b) não; (c) não. **19.46** (a) Sim; (b) não; (c) sim; (d) sim. **19.49** (a) V; (b) V; (c) F; (d) V; (e) V. **19.52** (a) 332 nm. **19.61** (a) 7; (b) 12; (c) 9. **19.63** (a) V; (b) F; (c) F; (d) F; (e) F; (f) F; (g) V; (h) V; (i) V.

R19.1 5; 2; qualquer um dos valores -2, -1, 0, 1, 2. **R19.2** (a) V. (b) F (a menos que a função de estado seja um autovalor de). (c) V. **R19.3** (a) **R19.5** (a) $2,58 \times 10^{-34} \text{J s}$. **R19.6** Há três funções simétricas com $S = 1$, e uma função antissimétrica com $S = 0$. **R19.7** (c) $1s(1)1s(2) \times 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$. **R19.8** (a) $109,5^\circ$ no carbono; um pouco menor que $109,5^\circ$ no oxigênio. (b) 90° . **R19.10** $18x^3y^2z^2$. **R19.11** Somente (b). **R19.12** $2^{1/2} h/2\pi$, $2^{1/2} h/2\pi$. **R19.19** (a) Mecânica molecular; (b) *ab initio*; (c) *ab initio*; (d) semiempírico.

20.1 (a) F; (b) F; (c) V; (d) F; (e) V. **20.2** $2,42 \times 10^{14} \text{Hz}$, $1,24 \times 10^{-4} \text{cm}$, 8060cm^{-1} . **20.3** $2,25 \times 10^{10} \text{cm/s}$, 443 nm. **20.4** (a) F; (b) F; (c) V; (d) V; (e) V. **20.5** (a) s^{-1} ou Hz; (b) m^{-1} ; (c) m/s. **20.8** (b) 0. **20.10** 107 GHz. **20.11** (b) $6,82 \times 10^{15} \text{Hz}$, $1,14 \times 10^{16} \text{Hz}$, $1,59 \times 10^{16} \text{Hz}$. **20.14** Transmittâncias 0,79, 0,10, e 10^{-10} . **20.15** (a) $4,2 \times 10^{-6}$; (b) $1,6 \times 10^{-54}$. **20.17** 1,08, $2,0 \times 10^4 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. **20.18** 36%. **20.19** 20,6%. **20.20** (a) V; (b) V; (c) F; (d) F; (e) V; (f) V; (g) F; (h) V. **20.21** (a) F; (b) V; (c) F. **20.22** (a) 9,757 eV. **20.26** (a) $1,424258 \text{\AA}$, $1,424258 \text{\AA}$; (b) 1001,4432 GHz. **20.27** (a) 7470 MHz; (b) 7689 MHz. **20.30** 1176 N/m. **20.31** (b) 15756cm^{-1} . **20.33** 2,714, 3,703,

Constantes Fundamentais^a

Constante	Símbolo	Valor no SI	Valor fora do SI
Constante dos gases	R	$8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $8,3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$8,3145 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $83,145 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $82,057_5 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $1,9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Número de Avogadro	N_A	$6,022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
Constante de Faraday	F	$96485,34 \text{ C mol}^{-1}$	
Velocidade da luz			
no vácuo	c	$2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	
Constante de Planck	h	$6,626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$	
Constante de Boltzmann	k	$1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	
Carga do próton	e	$1,6021765 \times 10^{-19} \text{ C}$	
Massa em repouso do elétron	m_e	$9,109382 \times 10^{-31} \text{ kg}$	
Massa em repouso do próton	m_p	$1,672622 \times 10^{-27} \text{ kg}$	
Constante elétrica	ϵ_0	$8,85418782 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$	
	$4\pi\epsilon_0$	$1,112650056 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$	
	$1/4\pi\epsilon_0$	$8,98755179 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$	
Constante magnética	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ N C}^{-2} \text{ s}^2$	
Constante gravitacional	G	$6,674 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2} \text{ kg}^{-1}$	

^aAdaptado de P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell (2007), "CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006" (physics.nist.gov/constants and arxiv.org/abs/0801.0028).

Constantes Definidas

Aceleração gravitacional padrão $g_n = 9,80665 \text{ m/s}^2$
Zero da escala Celsius = $273,15 \text{ K}$

DATA 30, 07, 15
PROC. Parque 05/2014 Sibi-USP
PED. Nº 438
LIV. Bombas
28146,20

Alfabeto Grego

Alfa	A	α	Iota	I	ι	Rô	P	ρ
Beta	B	β	Capa	K	κ	Sigma	Σ	σ
Gama	Γ	γ	Lambda	Λ	λ	Tau	T	τ
Delta	Δ	δ	mi	M	μ	Ípsilon	Y	ν
Épsilon	E	ϵ	ni	N	ν	Fi	Φ	ϕ
Zeta	Z	ζ	csi	Ξ	ξ	Qui	X	χ
Eta	H	η	Ômicron	O	o	Psi	Ψ	ψ
Teta	Θ	θ	Pi	Π	π	Ômega	Ω	ω

Fatores de Conversão^a

1 atm $\equiv$ 101325 Pa	1 eV $= 1,6021765 \times 10^{-19}$ J
1 torr $\equiv \frac{1}{760}$ atm $\equiv$ 133,322 Pa	1 Å $\equiv 10^{-10}$ m $\equiv 10^{-8}$ cm
1 bar $\equiv 10^5$ Pa $\equiv$ 0,986923 atm	1 L $\equiv 1000$ cm ³ $\equiv$ 1 dm ³
$\equiv$ 750,062 torr	1 D $\triangleq 3,335641 \times 10^{-30}$ C m
1 dina $= 10^{-5}$ N	1 P $= 0,1$ N s m ⁻²
1 erg $= 10^{-7}$ J	1 G $\triangleq 10^{-4}$ T
1 cal _{th} $\equiv$ 4,184 J	

^aO símbolo $\triangleq$ significa "corresponde a."

Prefixos do SI

10 ⁻¹	deci	d	10	deca	da
10 ⁻²	centi	c	10 ²	hecto	h
10 ⁻³	mili	m	10 ³	quilo	k
10 ⁻⁶	micro	μ	10 ⁶	mega	M
10 ⁻⁹	nano	n	10 ⁹	giga	G
10 ⁻¹²	pico	p	10 ¹²	tera	T
10 ⁻¹⁵	femto	f	10 ¹⁵	peta	P
10 ⁻¹⁸	atto	a	10 ¹⁸	exa	E
10 ⁻²¹	zepto	z	10 ²¹	zeta	Z

Propriedades de Alguns Isótopos^a

Isótopo	Abundância, %	Massa atômica	<i>I</i>	<i>g_N</i>
¹ H	99,988	1,0078250	1/2	5,58569
² H	0,012	2,014102	1	0,85744
¹¹ B	80,1	11,009305	3/2	1,7924
¹² C	98,9	12,000...	0	—
¹³ C	1,1	13,003355	1/2	1,40482
¹⁴ N	99,64	14,003074	1	0,40376
¹⁵ N	0,36	15,00011	1/2	-0,56638
¹⁶ O	99,76	15,994915	0	—
¹⁹ F	100	18,998403	1/2	5,25774
²³ Na	100	22,98977	3/2	1,47844
³¹ P	100	30,97376	1/2	2,2632
³² S	95,0	31,972071	0	—
³⁵ Cl	75,8	34,968853	3/2	0,547916
³⁷ Cl	24,2	36,965903	3/2	0,456082
³⁹ K	93,26	38,96371	3/2	0,261005
⁷⁹ Br	50,7	78,91834	3/2	1,40427
⁸¹ Br	49,3	80,91629	3/2	1,51371
¹²⁷ I	100	126,90447	5/2	1,1253

^aAs abundâncias referem-se à crosta terrestre. Massas atômicas são as massas relativas dos átomos neutros na escala do ¹²C.